

УДК 543.42 + 543.51

СТАНДАРТНЫЕ КОНЦЕНТРИЧЕСКИЕ ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ РАСПЫЛИТЕЛИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

В.Т. Суриков

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620041, Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91
Surikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 3 сентября 2007 г.

Рассмотрены устройство, принцип работы, особенности и предложенные способы модернизации стандартных концентрических пневматических распылителей жидкостей для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, а также различные варианты их применения. Выделены наиболее интересные и важные аспекты, результаты исследований и разработок, касающихся этих распылителей. Выполнено сравнение стандартных концентрических распылителей с альтернативными устройствами введения жидких образцов в индуктивно связанную плазму.

Ключевые слова: стандартные концентрические пневматические распылители, устройство, аэрозоль, индуктивно связанная плазма.

Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Автор более 195 публикаций, 1 монографии, 4 изобретений.

Введение

Первыми и наиболее массовыми устройствами введения образцов в факел высокочастотного разряда при анализе жидкостей атомно-эмиссионным (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрическими (ИСП-МС) методами с индуктивно связанной плазмой (ИСП) были и остаются пневматические концентрические распылители [1-4]. Название и аббревиатура таких распылителей происходит от типа их устройства и работы (Concentric Pneumatic Nebulizer – CPN, CN). Это самые простые устройства, состоящие из двух, встроены друг в друга, концентрических трубок, разделенных зазором, закрытых и снабженных патрубками для соединения с питающими каналами жидкости и газа на входной стороне, открытых и согласованно уменьшенных по диаметрам на выходной стороне. Выходные заууженные отверстия трубок называют газовым и жидкостным соплами, соответственно. Типичная схема таких распылителей с главными атрибутами показана на рис. 1 и дополнена нижеследующими пояснениями.

Место соединения трубок 1 и 2 распылителя обеспечивает изоляцию тыловой части межтрубного зазора от окружающей среды. Кольцевидный зазор между трубками служит для принудительного пропускания распыляющего газа. С выходной стороны зазор должен быть достаточно узким, чтобы обеспечить необходимую для распыления жидкости высокую скорость газа. Центральная трубка 1 предназначена для пропускания распыляемой жидкости. Обычно это тонкая трубка с узким внутренним каналом, поэтому ее называют капилляром. Наружную трубку иногда называют оболочкой. Направление обоих потоков в таком распылителе прямолинейное и однонаправленное. Движение жидкости происходит за счет применения внешнего нагнетательного насоса или – собственного эффекта всасывания (эффект Вентури). Создание необходимого соотношения скоростей движения жидкости и газа в распылителе осуществляют подбором размеров сечений жидкостного и газового каналов распылителя, а также кольцевого зазора между ними в выходной, обычно заууженной части устройства. Различают три варианта взаимоположения жидкостной и газовой трубок в выходной части распылителя: срез трубок находится в одной плоскости (компланарность), капилляр выступает наружу или заглублен внутрь газового сопла. Характерным для таких распылителей является неразъемное соединение деталей, фиксированные продольные и радиальные размеры, отсутствие возможности регулирования собственных геометрических параметров. Образование аэрозоля 4 в зоне 3 происходит за счет осесимметричного взаимодействия выходящего из капилляра медленного потока жидкости и окружающего ее быстрого потока газа, кольцеобразного в сечении. Направление взаимодействующих потоков в начальной стадии является продольным. В результате из распылителя выходит одна струя аэрозоля 4, постепенно расширяющаяся по мере удаления от зоны 3.

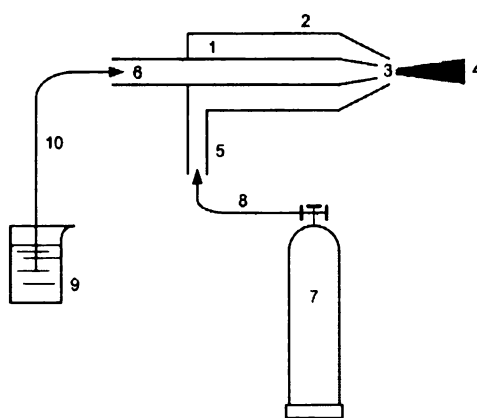


Рис. 1. Типичная схема концентрического пневматического распылителя (масштаб условный): 1 – внутренняя трубка (капилляр), 2 – наружная трубка, 3 – зона образования и выхода аэрозоля, 4 – струя аэрозоля, 5 – патрубок для введения распыляющего газа, 6 – патрубок для введения распыляемой жидкости, 7 – источник аргона, 8 – газовый трубопровод, 9 – стакан с жидкостью, 10 – жидкостной трубопровод

Питание распылителя газом и жидкостью происходит через соответствующие патрубки 5 и 6. Источником аргона 7 с необходимыми давлением и расходом могут служить обычные баллоны для сжатого газа (15 МПа, 40 л) или термоизолированный криогенный резервуар с жидким аргоном, снабженный специальным газификатором, например [5]. Газопровод 8 обычно снабжают манометром и расходомером. Жидкость из открытого сосуда 9 (стакан, колба, пробирка и т.п.) поступает в распылитель по гибкому трубопроводу 10, который может содержать встроенный эластичный участок для присоединения к перистальтическому нагнетательному насосу.

Вообще для классификации пневматических распылителей жидкостей, кроме конкретного назначения, используют следующие показатели [6]: способ и устройство взаимодействия потоков жидкости и распыляющего газа, направление, форма, скорость и давление этих потоков, место их взаимодействия, взаимоположение, форма и размеры каналов для жидкости и газа, способ соединения деталей распылителей, возможность регулирования их размеров и положения, используемые конструкционные материалы, количество смешиваемых в распылителе потоков и выходящих из него аэрозольных струй.

Согласно этим показателям, название изображенного на рис. 1 устройства можно записать следующим образом: одноструйный (использующий по одному потоку газа и жидкости, а также создающий только одну струю аэрозоля) концентрический неразборный нерегулируемый пневматический распылитель жидкостей с однонаправленными осесимметричными прямоструйными потоками жидкости и газа с их внутренним (т.к. зона 3 расположена внутри выходного конца газовой трубки) смешением.

Истечение аргона с высокой скоростью через узкую кольцевую щель создает разрежение рядом с выходным отверстием жидкостного капилляра (положительный эффект Вентури). Это разрежение при определенных условиях может быть достаточным для инициирования медленного движения жидкости из ее контейнера 9 по транспортирующей гибкой трубке 10, патрубка 6 и далее капилляру 1 в сопло распылителя. Непрерывно выходящие из капилляра порции жидкости подвергаются периферийному воздействию кольцеобразной в сечении высокоскоростной газовой струи, разрывающей жидкость на многочисленные отдельные полидисперсные капли, вылетающие из распылителя в форме конической струи, расходящейся по мере удаления. Разрежение у выходного отверстия капилляра служит дополнительным фактором, способствующим распылению. Скорость всасывания ламинарного потока жидкости (раствора пробы) Q для концентрического распылителя, согласно уравнению Пуазейля, выражают уравнением:

$$Q = (\pi \Delta P r^4) / (8 \eta L),$$

где ΔP – разница давлений между входным и выходным концами капилляра (пропорциональна давлению распыляющего газа), r – внутренний радиус капилляра, η – вязкость распыляемого раствора, L – длина капилляра.

Более подробно теоретические вопросы распыления рассмотрены в [2, 6-11].

Самопроизвольное движение жидкости, вызываемое указанным разрежением, позволяет использовать распылитель без нагнетающего жидкостного насоса. Однако такой способ питания распылителя жидкостью очень чувствителен к изменениям состава, минерализации и вязкости жидкостей. Эту чувствительность эффективно ослабляют с помощью перистальтического насоса, обеспечивающего принудительное снабжение распылителя жидкостью, что повышает стабильность и толерантность распыления, особенно необходимые при рутинном чередовании растворов с изменяющимися свойствами. Применение такого насоса предоставляет дополнительную возможность внешнего регулирования

производительности распылителя в широких пределах путем изменения диаметра нагнетающего шланга и/или скорости вращения барабана с роликами. Можно, например, получить скорость распыления ниже достигаемой за счет эффекта Вентури.

В любом случае качество работы концентрических распылителей (производительность, стабильность, эффективность образования аэрозоля и его полидисперсность) зависит от совокупности как собственных, так и внешних параметров: геометрия, взаимоположение и размеры критических деталей распылителя, давление и скорость аргона, состав и свойства распыляемой жидкости. Как правило, эти распылители располагают внутри специальных (отличающихся типом, формой и размером) камер [8], выделяющих из получаемого аэрозоля тонкодисперсную (полезную) фракцию, предназначенную для введения в горелку индуктивно связанного аргонного разряда.

Общими недостатками таких распылителей являются высокая полидисперсность (1-100 мкм) создаваемого аэрозоля и низкая эффективность (1-2 %) его использования, сильная зависимость работы от скорости распыляющего газа, геометрии и размеров сопловой части, типа растворителей, их насыщенности солями, наличия засоряющих частиц в распыляемых жидкостях и распыляющих газах.

Аналитическая спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, из-за сильной зависимости времени испарения аэрозольных капель от их диаметра, нуждается в тонкодисперсном аэрозоле, наиболее пригодном для реализации достоинств ИСП-методов [1-3]. При этом вышеуказанные недостатки концентрических распылителей должны быть, насколько возможно, минимизированы.

Стандартные концентрические распылители из стекла или кварца серийного производства

Стандартными (обычными, классическими, традиционными) называют одноструйные концентрические неразборные пневматические распылители, предназначенные для базовой (стандартной) комплектации коммерческих ИСП-спектрометров. Они наиболее просты по устройству, пригодны для длительного непрерывного распыления жидкостей неограниченного объема и имеют следующие паспортные характеристики: расход анализируемых жидкостей 0,5-3 мл/мин, расход распыляющего аргона 0,5-1 л/мин при избыточном давлении 20-50 psi (~138-345 кПа). Указанные параметры обычно дают возможность оптимизации условий распыления множества разнообразных жидких объектов. Встроенные в спектрометры каналы для жидкости и газа, а также газовые расходомер и манометр рассчитаны именно на такие параметры. Термин «стандартный», применительно к обсуждаемым распылителям, ранее других использован их первым производителем [12]. Такие распылители до сих пор пользуются в ИСП-спектрометрии неизменно высоким спросом благодаря своим привлекательным потребительским свойствам и доступности. Распылители с повышенной жидкостной производительностью предназначены для ИСП-АЭС, с пониженной – для ИСП-МС. Это связано с особенностями названных методов.

Концентрические распылители первых поколений были стеклянными. Их созданием, серийным производством и модернизацией занимались и занимаются специализированные фирмы, из которых наиболее известны Meinhard Glass Productions [12], Glass Expansion [13], Precision Glassblowing [14] и EPOND [15].

Создателем первых образцов таких распылителей (1973 г.) признают доктора Джеймса Майнхарда, который в 1983 г. основал для их производства фирму J E Meinhard Associates, Inc. В 2002 г. эта фирма изменила название на Meinhard Glass Productions. Одноименные распылители получили широкое распространение и признание, особенно изготовленные из боросиликатного стекла (серия TR), как наиболее дешевые. Есть спрос и на кварцевые распылители (серия TQ), благодаря их превосходству по износостойкости и прочности, меньшему уровню фоновому сигналу для бора, щелочных и щелочноземельных элементов, присутствующих в стекле. Упрощенная схема распылителя Майнхарда показана на рис. 2. Некоторые паспортные геометрические параметры этого распылителя приведены в табл. 1.

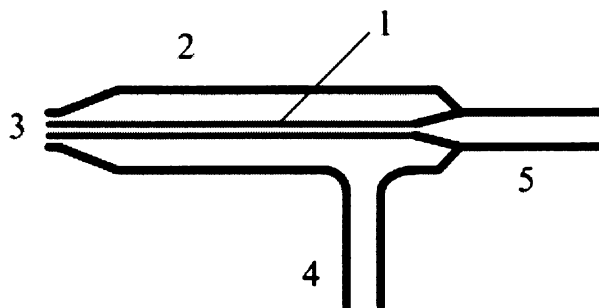


Рис. 2. Упрощенная схема стандартного концентрического распылителя Майнхарда (масштаб условный): 1 – жидкостный цилиндрический капилляр, 2 – газовая трубка, 3 – сопловая часть, 4 – патрубок для введения распыляющего газа, 5 – патрубок для введения анализируемой жидкости

Стандартный концентрический распылитель Майнхарда выпускают в нескольких модификациях, отличающихся конструкционным материалом (стекло, кварц), геометрией сопловой части [2] и производительностью. Главное различие геометрии сопловой части распылителей продемонстрировано на рис. 3.

Таблица 1

Геометрические параметры стандартного распылителя Майнхарда [12]

Параметр	Величина
Наружный диаметр и длина выходной части, мм	6; 40
Внутренний диаметр капилляра, мм	0,22-0,32
Длина капилляра, мм	~ 40,0
Ширина выходного кольцевого зазора, мм	~ 0,02
Площадь кольцевого зазора, мм ²	~ 0,03
Внутренняя вместимость для жидкости, мл	~ 0,1
Диаметр и длина жидкостного патрубка, мм	4; ~20
Диаметр и длина газового патрубка, мм	4; ~20

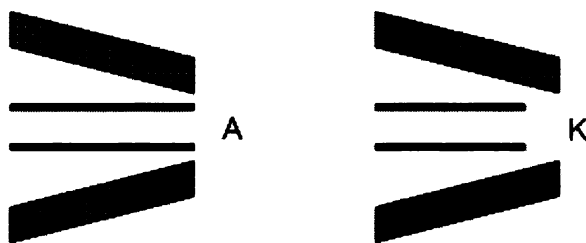


Рис. 3. Главные варианты формы сопловой части стандартных распылителей Майнхарда (масштаб условный): А – выходные срезы газового сопла и жидкостного капилляра находятся в одной плоскости (компланарность), что обеспечивает наружное взаимодействие выходящих потоков; К – выходной срез капилляра смещен (утоплен) внутрь газового сопла (обычно на 0,5 мм), поэтому взаимодействие выходящих потоков происходит внутри образовавшейся полости (разработка 1984 г.)

Известны также формы сопловой части, обозначаемые как С (разработка 1983 г.) и СК, отличающиеся от К только закругленностью и полированностью выходных концов капилляра и сопла. Наличие небольшой выходной полости в соплах типа К, С и СК создает у выходного отверстия капилляра, обдуваемого сжатым аргоном, более высокое разрежение, ускоряющее в 1,5-2 раза самостоятельное (эффект Вентури) просасывание жидкости через работающий распылитель, по сравнению с компланарным соплом А. Это делает их пригодными для распыления жидкостей с повышенной концентрацией солей (до 410 г/л гидратированного сульфата алюминия) [16, 17]. Кроме того, показано, что применение сопел типа К и С повышает на 20 % стабильность измеряемых сигналов [2, 18]. При этом замечено, что снижение жидкостного расхода ниже 100 мкл/мин вызывает значительное ухудшение кратковременной стабильности работы стандартных распылителей.

Распылитель Майнхарда прост по устройству, удобен в эксплуатации, работает достаточно стабильно, не требует внутренних регулировок, малогабаритен и относительно дешев (особенно стеклянный), совместим с некоторыми дополнительными устройствами (аэрозольная камера, перистальтический насос, проточно-инжекционная система и др.). Относительно большая длина капилляра обеспечивает необходимую разность давлений на его концах и стабилизирует проходящий через него поток жидкости.

В числе его недостатков: хрупкость; значительная полидисперсность (1-100 мкм) и низкая (1-2 %) эффективность использования аэрозоля; необходимость применения аэрозольной сепарационной камеры; склонность к закупориванию капилляра и кольцевого газового канала в его выходной части при распылении растворов, содержащих высокую концентрацию солей и взвешенные частицы, а также при использовании запыленного газа; непригодность для распыления растворов на основе плавиковой кислоты или едких щелочей, растворяющих стеклянные и кварцевые детали; низкая износостойкость (особенно в стеклянном исполнении); непригодность для ремонта. Закупоривание (засорение) капилляра и выходной части газового канала может быть связано не только с застреванием в них твердых или гелеобразных частиц, принесенных газом и жидкостью, но и с локальным образованием химических осадков (например, солевых кристаллов), вызванным высокой концентрацией образцов в растворах. Отложение солей связывают, в частности, с вихревым отбрасыванием некоторой части капель распыляемой жидкости обратно на сопло распылителя и их последующим высыханием [7, 19]. Засорение узкой выходной части газового кольцевого канала могут вызывать мелкие частички,

образующиеся в результате эксплуатационного разрушения испытывающих нагрузку и трение деталей соединительных узлов и механических регуляторов (уплотнений, резьб и т.п.), входящих в состав питающей газовой магистрали [19]. Износ капилляра и газового сопла, происходящий из-за частичного растворения их стенок в процессе длительного применения для анализа химически агрессивных и/или радиоактивных жидкостей, вызывает изменение размеров и формы указанных деталей, и, следовательно, нарушает исходные динамические условия и качество распыления. Признаками износа и/или засорения распылителя являются уменьшение интенсивности и стабильности аналитических сигналов.

Перечисленные недостатки указывают на пригодность распылителей Майнхарда для работы только с очищенными от посторонних частиц распыляющим газом и жидкостями, малоагрессивными по отношению к стеклу и кварцу, с ограниченной концентрацией солей (обычно не более 4 г/л). Из последнего вытекает необходимость учета данных обстоятельств при подготовке образцов для анализа. Это касается правильности выбора растворителей и методов вскрытия проб, степени разбавления и рН жидкостей, способов их очистки от инородных частиц. Для очистки распыляющего газа необходимо его фильтрование [19], особенно на выходе из источника (после механического редуктора). Можно рекомендовать применение и дополнительного газового фильтра на входе в спектрометр. Для предотвращения «засоления» сопел распылителей предложено их ускоренное автоматическое промывание после пропускания каждой пробы, а также непрерывное увлажнение распыляющего газа [4, 19] с помощью серийно производимых устройств. Быстрое промывание распылителей и соединенных с ними аэрозольных камер обеспечивает, например, приставка Niagara [13]. Последними моделями увлажнителей аргона являются Capricorn [13] и SOLVIT [15].

Для паспортного обозначения распылителей Майнхарда используют три последовательные отдельные группы из буквенных и цифровых символов, среди которых первая обозначает конструкционный материал, вторая – давление аргона, выраженное в psi ($1 \text{ psi} = 1 \text{ фунт/дюйм}^2 \approx 6,895 \text{ кПа}$), а третья – тип сопла и естественную скорость распыления жидкостей (мл/мин) при калибровочном расходе аргона 0,7-1 л/мин (зависящем от типа сопла). Например, выражение TR-30-A2 означает, что распылитель стеклянный, тип его сопла – А, рабочее давление аргона 30 psi, жидкостная производительность – 2 мл/мин. Эти номинальные показатели расходов и давления не являются фиксированными и допускают эксплуатационные изменения.

Достойное признание получили также (появившиеся на рынке в начале 1980 годов) стандартные концентрические стеклянные распылители различной производительности, выпускаемые Glass Expansion [13, 20] (Австралия). Эти распылители отличаются главным образом конической снаружи формой жидкостного капилляра VitriCon (рис. 4), его повышенной прочностью за счет утолщения стенок (кроме выходной части) и увеличенной глубиной внутренней полости сопловой части. Их достоинством является способность распыления растворов с повышенной концентрацией солей и даже тонких суспензий. Длина капилляра VitriCon примерно такая же, как у распылителя Майнхарда. Разновидности этих распылителей и их характеристика представлены в табл. 2.

Таблица 2

Разновидности, характеристики и размеры стандартных концентрических распылителей производства Glass Expansion [13, 20, 21]

Параметр	Наименование		
	SeaSpray	Conikal	Slurry
Шифр в каталоге	FSS	FC	FS
Производительность, мл/мин	1; 2	1; 2; 3	1,5-2,5
Внутренний диаметр капилляра, мм	0,22	0,2	0,52
Выходная толщина стенки капилляра, мм	0,05	0,1	0,03
Глубина выходной полости, мм	0,8	0,92	1,32
Допустимое содержание растворенного образца, %	20	5	1
Допустимый размер взвешенных частиц, мкм	75	75	150

Примечание: проходное отверстие капилляра распылителя Slurry увеличено в 1,5 [20] и более [21] раз относительно аналогов, что позволяет использовать его для распыления суспензий.

Как и в предыдущем случае, для паспортного обозначения распылителей в каталогах используют тоже три последовательных группы буквенно-цифровых символов. Первая группа указывает тип распыляющего газа и его номинальное давление в psi. Вторая группа обозначает расход газа (л/мин) при его номинальном давлении. Третья группа раскрывает наименование распылителя, его номинальную жидкостную производительность (мл/мин) и тип соединительных устройств с газовым и жидкостным каналами. Например, запись AR30-07-FC2E расшифровывают следующим образом:

модель Conikal, распыляющий газ аргон, его номинальные давление 30 psi и расход 0,7 л/мин, расход жидкости 2 мл/мин, имеются легкоъемные соединители типа EzyFit и EzyLoc для жидкостного и газового каналов.

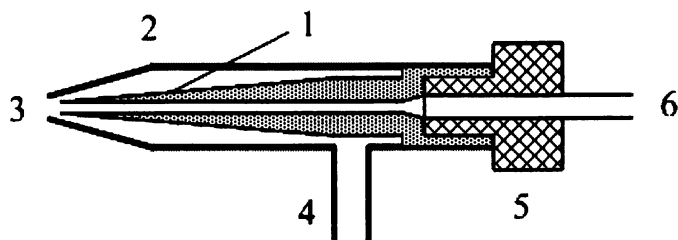


Рис. 4. Упрощенная схема стандартного концентрического распылителя производства Glass Expansion (масштаб условный): 1 – конический жидкостной капилляр VitriCon; 2 – внешняя газовая трубка; 3 – газовое сопло; 4 – патрубок введения газа; 5 – эластичная пробка для крепления в хвостовике распылителя гибкой жидкостной трубки 6

Серийные стандартные распылители других производителей очень похожи на вышерассмотренный распылитель Майнхарда. Например, распылители производства швейцарской фирмы EPOND [15], представленные в табл. 3.

Таблица 3

Концентрические распылители производства фирмы EPOND [15] (Швейцария).

Параметр	Наименование		
	Caliber	Venoge	Tyfoon
Производительность, мл/мин	0,5-3,0	0,1-0,6	0,5-3,0
Материал	Стекло или кварц	Стекло или кварц	Стекло или кварц

Распылитель Тайфун (Tyfoon) отличается применением газового сопла Лавала (рис. 5, выходное сужение сопла заканчивается расширением) и укороченным капилляром [15]. Производители подчеркивают его повышенные эффективность и толерантность к росту концентрации (~ 10 % NaCl и KCl) солей в растворах.

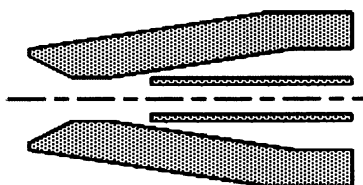


Рис. 5. Сопло Лавала, использованное в распылителе Тайфун (масштаб условный)

К сожалению, стандартные стеклянные концентрические распылители производства Glass Expansion и EPOND тоже не свободны от возможности химического или механического, частичного или полного закупоривания (засорения) их узких мест (капилляра и сопла). Источником засорения может быть содержимое жидкостей: высокая концентрация солей и наличие взвешенных частиц, крупинки, хлопьевидных и донных осадков, пуха, пылинок, ресниц, волосков, ворсинок, чешуек, поверхностных пленок, органических (грибковых) и других инородных образований разных состава, размера, формы и происхождения. Другим источником является пыль и другие частицы различной природы, приносимые распыляющим газом. Признаком появления обсуждаемой проблемы может быть ухудшение стабильности и падение интенсивности аналитических сигналов, если это не связано с другими причинами: старением детектора, закупориванием каналов сэмплера и скимера, нарушением работы ионных линз, засорением узкого шланга, питающего распылитель анализируемой жидкостью.

Очистка засорившегося капилляра и газового зазора распылителей от перечисленных загрязнений – задача не простая и не всегда реализуемая. Это связано не только с разнообразием химического состава и формы отложений (тромбов), их иногда визуальной малозаметностью и высокой прочностью сцепления с капилляром или соплом, но и с низкой механической прочностью (хрупкостью) и миниатюрностью этих деталей. Для очистки используют пневматические, гидравлические, химические и механические способы, выполняемые одно- или многократно, отдельно или в сочетании друг с другом. Выбор способов зависит от величины и типа загрязнения, места его нахождения. Отдельные застрявшие частицы пытаются удалить обратным пневматическим продуванием газа (100-200 кПа), направленным от сопла к тыловой части

распылителей. Иногда перед этим в том же направлении пропускают через сопло и капилляр поток изопропилового спирта или другого растворителя (в том числе содержащего щелочь или 3-5 % HF, в зависимости от химического состава засоряющих частиц) с последующим промыванием и газовым продуванием. Для удаления тефлоновых частичек распылитель продувают погруженным в горячую воду.

Для преодоления обсуждаемой проблемы Фирма Glass Expansion разработала гидравлическое устройство Eluo [13], выполненное из пластмассы, представляющее собой узкий цилиндр с плунжером, снабженный с выходной стороны резьбовым штуцером для соосного присоединения гильзы с расположенным внутри распылителем (рис. 6). Конструкция гильзы обеспечивает наружное расположение соединительных (газового и жидкостного) патрубков распылителя и ориентацию его сопла навстречу плунжеру.

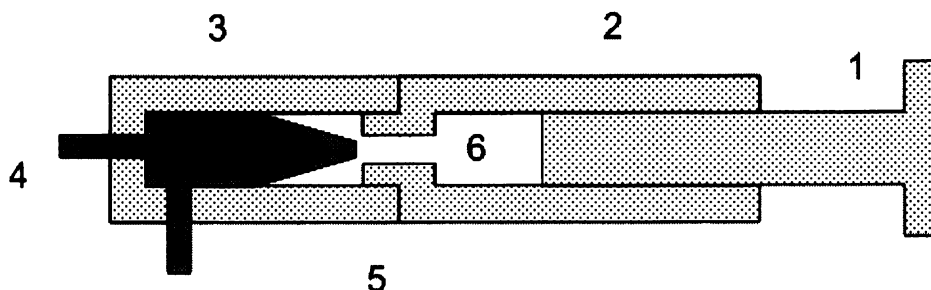


Рис. 6. Упрощенная схема устройства гидравлической очистки распылителей: 1 – плунжер; 2 – жидкостной цилиндр; 3 – гильза для размещения распылителя; 4 – распылитель; 5 – резьбовое соединение цилиндра и гильзы; 6 – полость для очищающей жидкости

При использовании этого устройства сначала заполняют полость 6 цилиндра 2 очищающей жидкостью (например, метанолом [13]). Затем присоединяют к цилиндру 2 гильзу 3 с распылителем 4. Очистку сопла и капилляра распылителя выполняют гидродинамическим воздействием на них жидкостью из полости 6, повышая ее давление нагнетающим движением плунжера 1. Аналогичное устройство Pearl [15], пригодное для разных концентрических распылителей, выпускает фирма EPOND.

Химические способы очистки основаны на попытках растворения засоряющих твердых минеральных и органических осадков в капилляре путем длительного выдерживания распылителя в соответствующей агрессивной жидкости, активируемой нагреванием (вплоть до кипения), пропусканием сжатого газа и иногда ультразвуковым воздействием. Последнее недопустимо для распылителей Майнхарда из-за опасности колебательного разрушения тонкостенного капилляра. Для механического удаления застрявших частиц через выходную часть капилляра очень осторожно проталкивают тонкую упругую проволоку.

Для предотвращения засорений и засоления распылителей анализируемые жидкости следует переводить в безопасное состояние разными средствами, например, путем предварительного химического разложения взвешенных частиц и прочих инородных образований, фильтрования, отстаивания, декантации, центрифугирования и разбавления. При работе с высокими концентрациями солей полезно применение систем быстрого промывания распылителей и увлажнителей аргона [4, 13, 15, 19]. Распылители после работы необходимо тщательно промывать пропусканием соответствующих растворителей и, наконец, чистой водой, во избежание отложений на стенках капилляра и сопла высыхающих остатков проанализированных растворов.

Модернизация стандартных концентрических распылителей

Перечисленные выше недостатки стеклянных и кварцевых концентрических распылителей, связанные с ними эксплуатационные претензии к качеству работы, а также стремление расширить функциональные возможности вызвали необходимость совершенствования распылителей.

Были созданы экспериментальные образцы разборного распылителя с расширенными управляемыми параметрами за счет возможности замены его капилляра и газового сопла, выбора их размеров и регулирования продольного взаиморасположения. При этом для сборки и регулирования позиции деталей использованы резьбовые соединения [22]. Описана возможность сборки подобного разборного концентрического распылителя (Demountable Concentric Nebulizer – DCN) из стандартных, имеющих в продаже деталей, что делает его относительно доступным и менее дорогим. Выполнено испытание DCN и его сравнение с обычными распылителями [23, 24]. Была выпущена небольшая серия разборных регулируемых концентрических распылителей с капилляром из платины (платинородия) и соплом из циркония [25, 26] или тефлона [27, 28] для комплектации приборов ИСП-АЭС французской фирмы Jobin Yvon (рис. 7).

Осевое положение капилляра 1 (наружный диаметр 0,7 мм) в корпусе 4 распылителя обеспечивают его держатель 2 и центрирующий диск 6 (рис. 7). Продольное положение капилляра 1 относительно сопла 5 регулируют вращением

держателя 2 в резьбе, соединяющей его с корпусом 4, и фиксируют гайкой 3. Центрирующий диск 6 снабжен четырьмя продольными отверстиями, расположенными симметрично относительно капилляра 1, обеспечивающими выход распыляющего газа в сопло 5. Детали данного распылителя выполнены из пластмассы (кроме капилляра и уплотнительных колец). Известен его аналог производства этой же фирмы, детали и сопло которого выполнены из металла, значительно увеличившего массу распылителя. По принципу работы, газовым и жидкостным расходам эти распылители соответствуют стандартным. Но их устройство, увеличенные размеры и малый тираж не являются типичными. Сопла этих распылителей выполнены в виде съемных цилиндров с наружным диаметром 14-15 мм, что ограничивает возможность их присоединения к аэрозольным камерам с уменьшенным (6 мм) просветом соединительного канала (окна). Эти распылители не получили большого признания в ИСП-методах из-за высокой стоимости, материалоемкости, излишне больших размеров и массы, сложности изготовления и эксплуатационных недостатков. Малый внутренний диаметр (0,3 мм) и большая длина капилляра (около 85 мм) делают его уязвимым к химическим и механическим засорениям и мало приспособленным для очистки. Химическая стойкость циркониевого сопла и капилляра к часто применяемым в аналитической практике царской водке, фтороводородной, хлорной кислотам и их смесям недостаточна. Поэтому пригодность этих распылителей распространяется на очищенные, маломинерализованные, умеренно агрессивные растворы и летучие органические жидкости. Подобные распылители в металлическом исполнении с увеличенным (0,4 мм) внутренним диаметром капилляра нашли применение в некоторых моделях атомно-абсорбционных спектрометров фирм Perkin Elmer, Varian и GBC [28].

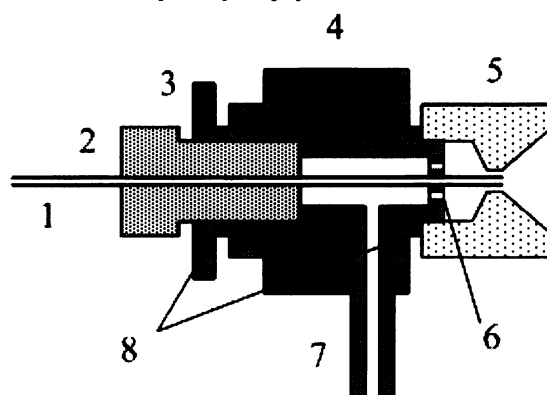


Рис. 7. Упрощенная схема разборного регулируемого концентрического распылителя (масштаб условный): 1 – металлический капилляр; 2 – держатель капилляра; 3 – фиксирующая гайка; 4 – корпус распылителя; 5 – газовое сопло; 6 – центрирующий диск с отверстиями для прохода газа; 7 – газовый патрубок; 8 – уплотнительные кольца. Соединение держателя 2 и сопла 5 с корпусом 4 – резьбовое

Другая, более современная экспериментальная модель разборного регулируемого концентрического распылителя (рис. 8) представлена в работе [10]. Она отличается применением просторной газовой камеры внутри сопла 2 вместо традиционного узкого кольцевого канала вокруг выходного конца жидкостной трубки, смещенного внутрь камеры. Авторское название конструкции – широкосопловый (pneumatic extension nozzle – PEN) распылитель. Все детали распылителя полимерные (полиэтилэфиркетон - ПEEK), кроме платинового выходного съемного наконечника 1 жидкостной трубки 6. Выходное отверстие наконечника 1 сделано существенно более узким (0,2 мм) по сравнению с внутренним диаметром трубки 6. Выходное отверстие сопла 2 тоже равно 0,2 мм. Расстояние между концом наконечника и выходным отверстием сопла составило 0,05 мм. В экспериментальных целях применение платины оправдано, но это существенно удорожает распылитель для серийного производства. Крепление сопла 2 и корпуса 4 к адаптеру 3 – резьбовое. По расходным характеристикам PEN близок к стандартному CN, однако обеспечивает двойное увеличение мелкодисперсной фракции аэрозоля и улучшение пределов обнаружения. Он менее подвержен механическим или солевым засорениям, легко поддается регулированию, очистке и ремонту. При испытаниях его жидкостное питание было принудительным.

С точки зрения интересов серийного производства наибольшее предпочтение при модернизации стандартных концентрических распылителей было отдано простоте конструкций и изготовления, унификации размеров, а также использованию новых конструкционных материалов с улучшенными химическими и механическими характеристиками, обеспечивающими химическую и механическую прочность, а также большой срок службы изделий. В частности, проходили испытания полиимид, полипропилен, политетрафторэтилен (тефлон), перфторалкоксиэтилен (PFA), полиэтилэфиркетон (ПEEK), полифениленсульфид (Ryton, PPS), полихлортрифторэтилен (Kel-F), гомополимер ацетала (Delrin), керамика (сапфир), графит.

Фирма Glass Expansion [13] выпустила на рынок концентрические полимерные распылители PolyCon и OpalMist со стандартными характеристиками, частично показанными в табл. 4.

Наружный диаметр выходной части этих распылителей, как и стеклянных, является стандартным, равным 6 мм. Равенство диаметров облегчает взаимозаменяемость названных распылителей при их установке в соответствующий соединительный порт распылительных камер. Внешнее отличие распылителей от стеклянных состоит в менее острой

снаружи форме сопла и утолщенном заднем блоке, служащим для крепления концентрических трубок и питающих патрубков. Паспортное обозначение полимерных распылителей отличается от указанных выше стеклянных аналогов этой же фирмы только шифром.

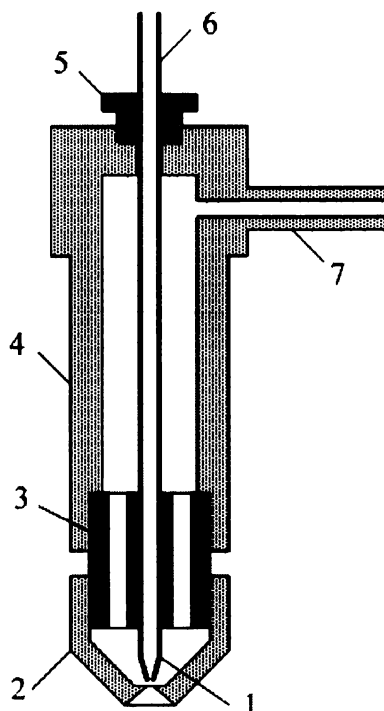


Рис. 8. Упрощенная схема разборного концентрического регулируемого широкосоплового распылителя PEN [10] (масштаб условный): 1 - съемный платиновый наконечник жидкостного канала с узким выходным отверстием; 2 - съемное газовое сопло; 3 - адаптер с продольными отверстиями для пропуска распыляющего газа; 4 - корпус распылителя; 5 - держатель жидкостной трубки; 6 - жидкостная трубка; 7 - патрубок подведения газа

Таблица 4

Некоторые характеристики полимерных концентрических распылителей производства Glass Expansion [13, 20]

Параметр	Наименование	
	PolyCon	OpalMist
Шифр в каталоге	CP	PFA
Материал	полиимид	перфторалкоксиэтилен
Производительность, мл/мин	0,6; 0,8; 2-5	0,6; 2
Допустимое содержание растворенного образца, %	5	30
Допустимый размер взвешенных частиц, мкм	75	75
Стойкость к агрессивному действию	HF	HF, щелочные и органические жидкости

Фирма EPOND [15] также предлагает стойкие к действию HF полимерные концентрические распылители с близкими характеристиками, таким же, как у предыдущих, наружным диаметром корпуса, но более острым снаружи соплом (табл. 5).

Таблица 5

Наименование и производительность полимерных концентрических распылителей производства EPOND [15]

Название	Capital	Boreal	Lucida
Производительность, мл/мин	0,6-3	0,005-2,0	0,01-2,0

Группу подобных распылителей близкого класса выпускает фирма Elemental Scientific Inc. (ESI) [29] (табл. 6).

Кварцевый капилляр распылителя PFA-Q ослабляет эффект «памяти» йода. Расширенный капилляр PFA-HS обеспечивает улучшенную пропускаемость растворов с повышенной концентрацией растворенного образца. Все распылители этой фирмы снабжены набором тонких игл из плавленого кварца с направляющим приспособлением для очистки капилляров.

Таблица 6

Разновидности и некоторые характеристики полимерных концентрических распылителей производства Elemental Scientific Inc [29]

Наименование	Материал	Производительность, мл/мин	Особенности
PolyPro-ST	полипропилен	0,7-2	Дешевый
PFA-ST	PFA	0,7-2	Возможна замена капилляра
PFA-Q	PFA	0,7-2	Кварцевый капилляр
PFA-HS	PFA	0,7-2	Внутренний диаметр капилляра увеличен до 0,3 мм

Т-образный адаптер под названием Trident производства фирмы Glass Expansion [13, 20], присоединяемый к жидкостному входу стандартных концентрических распылителей, предоставляет дополнительную возможность предраспылительного смешивания анализируемой и вспомогательной жидкостей в потоке с разными аналитическими целями (введение внутреннего стандарта, разбавителя, реагента или буфера). Этот адаптер, выпускаемый в двух вариантах (для слабоагрессивных жидкостей и для растворов на основе HF), снабжен тремя удобными соединительными разъемами для подключения к распылителю и трубкам, подводящим к распылителю необходимые жидкости для их последующего смешивания. Для транспортирования этих жидкостей к адаптеру целесообразно использовать двухканальный перистальтический насос.

Исследования, методические и аппаратные разработки с участием стандартных концентрических распылителей

Новые полимерные концентрические распылители серийного производства появились сравнительно недавно, поэтому публикаций об их применении и практических свойствах пока немного. Накопившиеся за последние 30 лет многочисленные литературные сведения касаются преимущественно стеклянных стандартных концентрических распылителей, внедренных в аналитическую практику наиболее широко и достаточно давно, одновременно с появлением ИСП-АЭС и ИСП-МС спектрометров. Однако они отражают, главным образом, участие распылителей в анализе разнообразных конкретных объектов. Гораздо меньше работ посвящено исследованию работы этих распылителей, повышению эффективности их использования в различных аналитических ситуациях, совместимости с разными распылительными камерами, горелками и другими устройствами, вариантам применения, выявлению закономерностей и возможностям преодоления эксплуатационных трудностей и сравнительным характеристикам. Краткий обзор наиболее интересной и важной части таких публикаций приведен ниже. В своем большинстве они относятся к распылению жидкостей с помощью аргона.

Выявлено существенное влияние жидкостного и газового расходов в концентрических распылителях на распределение размеров капель аэрозоля [30]. Обнаружена существенная роль величины этих расходов, особенно газового в совокупности с его давлением, в сложной взаимосвязи инструментальных операционных и метрологических параметров, оптимизируемых для аналитических измерений [31-36]. Определяющее значение скорости распыляющего потока аргона подтверждено, в частности, ее использованием в феноменологической зонной модели, разработанной для объяснения пространственной неоднородности плазмы [1, 34, 35]. Зависимость спектроаналитических характеристик от величины газожидкостных потоков распылителя сохраняется и при использовании плазменных горелок, работающих с пониженным (9 л/мин) расходом охлаждающего аргона [37]. В этом случае возможно уменьшение потребности в распыляющем аргоне при его оптимизации. В экспериментах с понижением общего расхода аргона и мощности плазмы замечена неудовлетворительная эффективность классического концентрического распылителя при скорости распыляющего аргона менее 0,5 мл/мин [38]. Моделирование процессов, происходящих в распылительной камере и на выходе из плазменной горелки с использованием метода Монте Карло показало, что доминирующая роль скорости распыляющего газа проявляется через диаметр получаемых капель аэрозоля, величину их потерь в распылительной камере и степень последующего испарения [39, 40]. Скоростная киносъемка продемонстрировала, что некоторая доля относительно крупных частиц (капель) аэрозоля, производимого стандартным концентрическим распылителем и продуваемого аргоном через сепарационную камеру Скотта в осевую, наиболее горячую зону плазменного разряда, может сохраняться там в неиспарившемся состоянии [2, 41].

Установлен характер влияния концентрации азотной, соляной серной, фосфорной и уксусной кислот, растворенной матрицы образцов, а также метанола и ацетона в распыляемых жидкостях на величину аналитических и мешающих сигналов [42-48]. Особенности анализа органических растворителей с использованием стандартного концентрического

распылителя и микроволнового десольвататора рассмотрены в работе [49]. Изучена регулируемая температурой распылительной камеры степень влияния нагруженности ИСП испарениями воды и азотной кислоты на интенсивность спектра аналитов и мешающих ионов [50, 51].

Матричное влияние различных элементов проб и их концентрации в растворах на аналитический отклик аналитов при различном расходе распыляющего аргона исследовано в [44, 52, 53]. Прогностическая модель, объясняющая это влияние матричным охлаждением плазмы, предложена в работе [54]. Показана возможность ослабления депрессивного матричного действия натрия добавлением азота к плазмообразующему аргону. При этом необходимое постоянство позиции зоны начального излучения плазмы при изменениях мощности разряда и концентрации азота сохраняли за счет соответствующего изменения скорости распыляющего газа [55]. Другим способом коррекции матричного влияния, происходящего при распылении растворов с высоким содержанием кальция (до 10 г/л) стандартным концентрическим распылителем, может быть интерактивное регулирование мощности разряда ИСП с помощью следящей электронной системы обратной связи, реагирующей на разницу величин опорного и измеряемого сигналов [56]. При этом наблюдали искривление концентрационной зависимости сигнала кальция в области его высоких содержаний, объясняемое собственным депрессивным влиянием [57].

Дифференцированная регистрация масс-спектральных сигналов выявила значительные (достигающие порядка величины и более) флуктуации их составляющих во времени, связанные для разных ионов с ходом и степенью полноты высушивания и испарения частиц аэрозоля в плазме [58]. Обнаружено, что частицы первичного аэрозоля в процессе образования с помощью стандартного концентрического распылителя могут приобретать электрический заряд, вызывающий их Кулоновское рассеяние и изменение свойств в процессе дальнейшего перемещения по распылительной камере к факелу плазмы [8, 59, 60].

Замечено, что величина «мертвого» объема входного жидкостного патрубка и способ присоединения к нему питающей трубки влияют на время промывания распылителя Майнхарда. Минимизация этого объема и придание ему обтекаемой формы существенно ускорило и стабилизировало очистительный процесс [19, 61]. Большинство современных серийных устройств присоединения жидкостных трубок к этому патрубку спроектированы с учетом вышесказанного обстоятельства.

Найдена возможность ослабления полиатомных ионных помех добавлением до 3% азота к распыляющему аргону [62]. Разработана процедура получения водной устойчивой микроэмульсии нефти, пригодной для ее пневматического распыления с помощью стандартного распылителя CN и прямого анализа без образования сажи в плазмо-экстрагирующем интерфейсе ИСП-МС [63]. Упрощенный вариант быстрого (10 мин/образец) получения эмульсии тяжелой нефти для ИСП-АЭС анализа описан в работе [64].

Описан ранний опыт применения стандартных распылителей в составе интерфейса для капиллярного электрофореза [65–68]. Показана конструкционная возможность применения стандартного концентрического распылителя без аэрозольной камеры путем его размещения внутри укороченной плазменной горелки вместо инжектора с помощью специального адаптера [69] (рис. 9). Такое применение не вышло, однако, за рамки эксперимента, в связи с появлением более эффективных микрораспылителей прямого введения типа DIN и DIHEN [2, 3, 9, 11, 12, 68, 69].

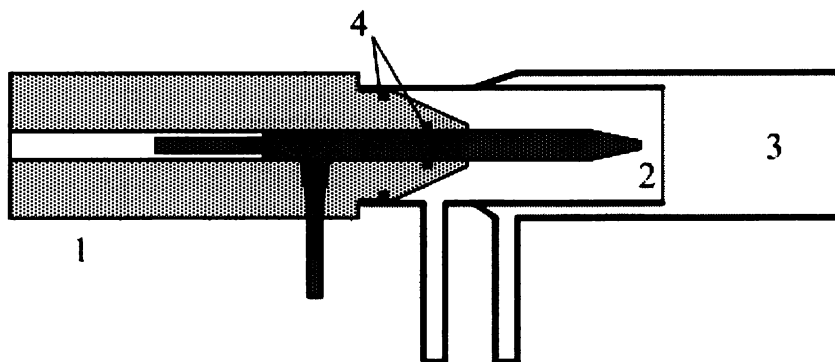


Рис. 9. Упрощенная схема применения стандартного концентрического распылителя в качестве инжектора в укороченной плазменной горелке: 1 – соединительный адаптер; 2 – распылитель; 3 – плазменная горелка 4 – уплотнительные кольца

Опубликован способ питания плазменной горелки смешанным аэрозолем, создаваемым двумя пневматическими распылителями (один из них стандартный концентрический), работающими одновременно в собственных аэрозольных камерах. Соединение двух получаемых потоков аэрозоля обеспечивал адаптер Y-образной формы, расположенный на входе в горелку (рис. 10).

В этом случае возможно одновременное или раздельное использование двух разных или одинаковых жидкостей и режимов распыления, что расширяет методические возможности. Авторское название способа – метод тандемного калибрования (Tandem Calibration Method - TCM) [70, 71]. Данное сочетание можно рассматривать так же, как один из простых, легко реализуемых вариантов проточно-инжекционной системы.

Система, состоящая из стандартного концентрического и углового распылителей, расположенных на противоположных торцах цилиндрической аэрозольно-реакционной камеры, описана в работе [72]. Распылители использовали для одновременного введения в камеру аэрозолей, содержащих химически активный кремний, серную кислоту и фторид натрия. Происходящее при этом взаимодействие аэрозолей обеспечивало образование летучего тетрафторида кремния, выводимого затем в ИСП для аналитического использования.

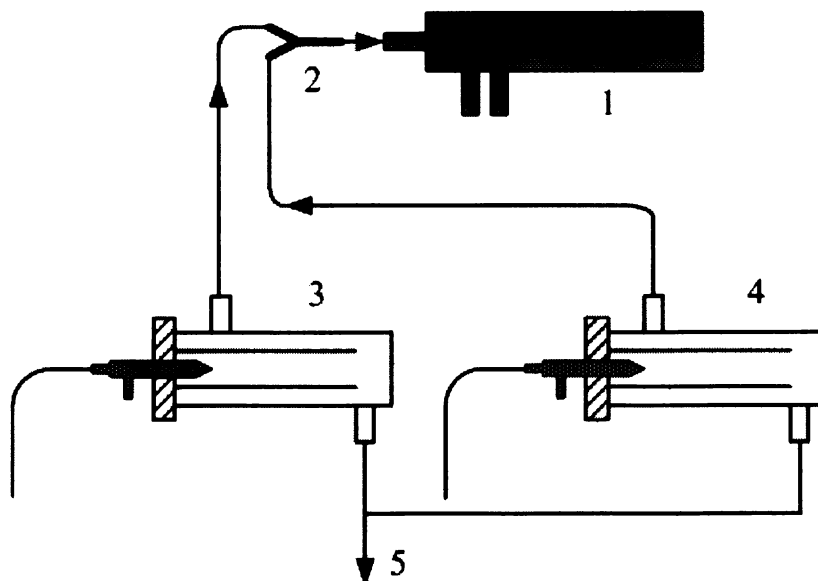


Рис. 10. Схема одновременного питания плазменной горелки аэрозолем двух распылительных систем [70, 71]: 1 – плазменная горелка; 2 – Y-образная вставка (адаптер); 3 – первая распылительная система; 4 – вторая распылительная система; 5 – жидкие отходы

Стандартные концентрические распылители нашли применение в качестве составной части систем, генерирующих газообразные гидриды элементов, склонных к их образованию (As, Se, Te, Sn, Bi, Ge, Pb и Sb), преимущественно в непрерывном режиме [2, 4]. В их числе тандемная система, состоящая из двух, соединенных последовательно аэрозольных камер, каждая со своим распылителем. В первую камеру распыляют раствор боргидрида натрия (NaBH_4), аэрозоль которого, смешанный с аргоном, служит диспергирующим и гидрирующим агентом, действующим на жидкость, поступающую в распылитель второй камеры [2, 4, 73]. Простой гидридный генератор (нашедший применение в ИСП-АЭС), состоящий из тefлоновой реакционной камеры и соосно установленных на ее противоположных стенках двух одновременно работающих стандартных распылителей (концентрического и углового), предложен в работе [74]. Один из них распыляет подкисленные жидкие пробы, другой – раствор боргидрида натрия. Внутрикамерное взаимодействие получаемых аэрозолей производит необходимое гидридообразование. Получаемые продукты перед введением в плазму пропускают через стандартную сепарационную камеру, освобождающую гидриды аналитов от сохранившихся крупных жидких капель. Описана многоцелевая система введения образцов (Multimode Sample Introduction System - MSIS), составленная из циклонной аэрозольно-реакционной камеры, стандартного концентрического распылителя и двух жидкостных инжекторов. Распылитель установлен в камере тангенциально, а инжекторы – на ее оси. Выходные отверстия инжекторов направлены друг на друга и разделены небольшим промежутком. Инжекторы служат для организации встречных потоков анализируемой и реакционной жидкостей, взаимодействие которых производит летучие соединения аналитов, например, гидриды, выдуваемые из камеры в плазменную горелку потоком аргона, выходящим из распылителя. Кроме того, этот распылитель может быть использован независимо, по прямому назначению [75, 76]. Другие системы, обеспечивающие одновременное создание и аналитическое использование газа гидридообразующих элементов и аэрозоля остальных элементов, описаны в [77-80]. Возможность значительного ослабления при аналитических измерениях мешающего влияния переходных матричных элементов с помощью гидридообразования аналитов показана в [81, 82]. Наиболее простое устройство для получения летучих гидридов с одновременным разделением газовой и жидкой фаз [83] состоит из двухтрубной аэрозольной водоохлаждаемой камеры Скотта и установленного в ней «усовершенствованного» стандартного концентрического распылителя, имеющего полую T-образную вставку на входе. У этого распылителя отрезано сопло, а капилляр заменен тонкой тefлоновой трубкой, удлиненной до внутренней стенки камеры. T-образная вставка служит для объединения потоков анализируемой жидкости и 1 % раствора боргидрида натрия. Получаемая смесь по центральной тefлоновой трубке распылителя проникает в камеру. Транспортирующий поток аргона уносит из камеры в плазменную горелку только образовавшиеся гидриды, а остающаяся жидкость стекает в дренаж.

Высокая эффективность модуляции скорости транспортирующего потока аргона на выходе из распылительной камеры для оптимизации импульсных измерений (усиления аналитических и ослабления мешающих сигналов) при

быстром (10 Гц) альтернативном переключении «горячего» и «холодного» режимов плазмы для случая времяпролетной ИСП-МС показана в работе [84]. При этом с помощью концентрического распылителя установлено, что достижение максимального отношения сигнала к шуму для разных элементов требует разного расхода распыляющего аргона.

Предложены малообъемные цилиндрические (внутренний диаметр 23-25 мм) съемные рециркуляционные камеры [85, 86], предназначенные для пролонгированного полного распыления малых порций жидкостей (0,5-2 мл), достигаемого за счет одновременного сохранения (вместо удаления в дренаж [2, 4]) аэрозольных отходов (преимущественно малоподвижных крупных капель), их гравитационного накопления на дне камеры (пополняющего остатки исходной пробы) и возвратного использования вплоть до исчезновения (рис. 11).

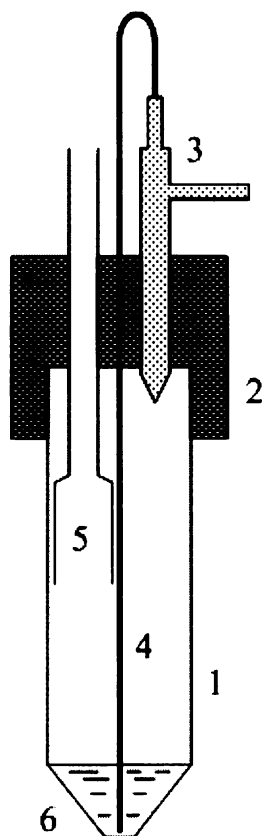


Рис. 11. Рециркуляционная система для распыления малых порций жидкостей с помощью стандартного концентрического распылителя: 1 – аэрозольная рециркуляционная камера; 2 – съемная крышка камеры; 3 – распылитель; 4 – трубка питания распылителя жидкостью с использованием эффекта Вентури; 5 – трубка вывода аэрозоля из камеры и его транспортирования в плазменную горелку; 6 – порция жидкости

Выполнено уточнение длины камер (оптимальная длина 70-80 мм), предложены средства их соединения с распылителем и плазменной горелкой, обеспечивающие быструю замену вместе с образцами или промывной жидкостью без гашения плазменного разряда. Подобные системы со смещенным от центра или тангенциальным расположением стандартного концентрического распылителя, позволяющие распылять 0,5 мл жидкости в течение 8 мин, испытаны в работе [86]. Исследована опасность ожидаемого постепенного концентрационного самообогащения жидкостей вследствие опережающего испарения растворителей в процессе анализа, возрастающая по мере уменьшения порций растворов, находящихся в камере. Показана незначительность эффекта «памяти» элементов при надлежащем промывании камер. По сравнению с обычной камерой Скотта рециркуляционные камеры не имеют преимуществ по метрологическим показателям, но обеспечивают выполнение анализа малых объемов жидкостей без участия микрораспылителей. Другие рециркуляционные системы со стандартными концентрическими распылителями описаны в [2, 4, 87, 88]. Одна из них является охлаждаемой и может работать в рециркуляционном или обычном режимах [87].

Аэрозольные камеры различных типов, формы и размеров, работающие в сочетании со стандартными концентрическими распылителями описаны, исследованы и сопоставлены друг с другом в работах [89-98]. Показано, что водяное охлаждение двухтрубной камеры Скотта улучшает стабильность сигналов и пределы обнаружения, уменьшает эффект «памяти» химических элементов [89]. В случае камеры с циркуляцией аэрозоля в вертикальной плоскости (Wu-Nieftje [2]) такое охлаждение, использованное в методе ИСП-МС, на 20 % ослабляет наложение $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ на $^{156}\text{Gd}^+$ [90]. В

работе [91] выполнено сравнение пяти разных камер: конической (объемом 50 мл) с импактором, двух циклонных разного объема (250 и 500 мл), вертикально расположенного цилиндра (объемом 180 мл) с тангенциальным введением аэрозоля в центре и Скотта (объемом 250 мл) с двойным прохождением. Сравнивали эффективность пропускания аэрозоля, концентрационный эквивалент фона, устойчивость получаемых сигналов, время стабилизации сигнала после начала распыления, эффект «памяти», распределение капель по размерам. Лучшая совокупность показателей оказалась у вертикально-цилиндрической камеры. В работе [92] сравнивали стандартную двухтрубную камеру Скотта объемом 110 мл с тремя миниатюрными камерами объемом 11 мл. Две из них являются аналогами вышеописанной и отличаются тангенциальным способом выведения аэрозоля в плазменную горелку. Между собой они отличаются продольными и радиальными размерами. Третья миниатюрная камера – коническая с тангенциальным расположением распылителя. Из этих трех миниатюрных камер лучшие показатели оказались у одной из двухтрубных, отличающейся меньшей длиной и большим диаметром. По сравнению с обычной камерой Скотта она показала соизмеримые пределы обнаружения и стабильность работы, обеспечивала большее ослабление влияния алюминия на интенсивность сигнала кальция и ускоренное промывание. Авторы обратили внимание, что большие простоту и эффективность организации и использования циклонного движения аэрозоля в камерах обеспечивает наличие тангенциального выходного патрубка, нежели тангенциальное расположение концентрического распылителя. Сравнение двухтрубной камеры Скотта с ее уменьшенными однотрубными аналогами при дискретном и непрерывном распылении выполнено в работе [93]. При этом каждую сравниваемую пару камер, состоящую из испытуемой и стандартной, соединяли параллельно с возможностью переключения одной на другую. Оказалось, что однотрубная миниатюрная камера с внутренним диаметром 2-3 см и длиной 10 см предпочтительна в отношении чувствительности, стабильности, скорости достижения равновесного аналитического отклика и простоты конструкции. В работе [94] выполнено сравнение двух камер: двухтрубной Скотта, изготовленной из полифениленсульфида (Ryton, производства Perkin-Elmer) и циклонной (производства Glass Expansion). Последняя улучшала чувствительность измерений и пределы обнаружения, что указывало на ее более высокую транспортную эффективность. Уровень оксидных и духзарядных ионов в сравниваемых вариантах был одинаков. Еще одно сопоставление одно- и двухпроходной камер Скотта с разнородностями циклонной показало, что последняя с внутренним объемом 22 мл, снабженная водяным охлаждением, обеспечивает лучшие показатели и повышенную (7,5 %) эффективность пропускания аэрозоля [2, 95]. Программа компьютерного моделирования процессов в циклонной камере со стандартным концентрическим распылителем и результаты ее применения, подтвержденные экспериментом, описаны в работах [96, 97].

Описан эксперимент с цилиндрической стеклянной камерой объемом 50 мл, в которой рядом с концентрическим распылителем расположена форсунка для непрерывного омыwania внутренних стенок камеры охлажденной деионизованной водой [98] (рис. 12). Действие форсунки, направленное на устранение эффекта «памяти» элементов в камере, оказалось весьма успешным для U, Hg и Os (по сравнению с обычной двухтрубной камерой Скотта), но не помогало в случае В и Li при их высокой концентрации.

Эффект «памяти» бора, связанный с высокой летучестью борной кислоты из жидкостей, имеющих $\text{pH} < 7$, устраняют переводом H_3BO_4 в нелетучий борат аммония путем введения аммиака в виде газа или водного раствора в распылительную камеру через концентрический распылитель вместе с пробой или отдельно через специальный порт [99, 100]. Нет сомнения в эффективности этого способа для пассивации летучего бора и при использовании системы, показанной на рис. 12, при условии замены воды на водный раствор аммиака для промывания камеры.

Рекомендован способ улучшения чувствительности и пределов обнаружения ИСП-МС за счет повышения качества аэрозоля стандартных концентрических распылителей его высушиванием перед введением в плазму путем электронагревания до 400 °С канала между распылительной камерой и горелкой [101-103]. Суть других способов осушения (десольватации) аэрозоля заключается в обдувании внутренних стенок распылительной камеры горячим газом [104] или ее микроволновом нагреве [49, 105]. Нашел применение также внешний инфракрасный обогрев камеры. Показано, что безконтактное излучательное наружное нагревание цилиндрической камеры имеет преимущества перед контактным (при размещении камеры в полости медной электронагреваемой болванки) [106]. Хороший эффект дает двухстадийная десольватация путем последовательного пропускания аэрозоля через нагреваемую, а затем охлаждаемую трубки [107]. Дополнение подобной системы мембранным сепаратором предложено в [108].

В работе [109] показано, что ультрафиолетовое облучение аэрозоля, производимого стандартным концентрическим распылителем внутри водоохлаждаемой циклонной камеры, обеспечивает в результате фотолиза образование летучих соединений Ag, As Se, Sb, Hg, I, Bi, Pb и Sn в случае присутствия в анализируемых растворах муравьиной, уксусной или пропионовой кислот в количестве 1-5 объемн. %. Это увеличивало интенсивность аналитических сигналов данных элементов в 2-40 раз.

Сочетание стандартных концентрического распылителя и водоохлаждаемой камеры Скотта с новой необычной плазменной горелкой, снабженной шаровым выступом на выходе и охлаждаемой сжатым воздухом (80 л/мин) снаружи, испытано с помощью ИСП-МС спектрометра [110]. Охлаждающий воздух равномерно обдувает предназначенный для улучшения теплоотвода шарообразный выступ с тыловой стороны. Для компенсации возникшего изменения газодинамики между горелкой и плазмоекстрагирующим интерфейсом пришлось уменьшить диаметр отверстий его конусов и увеличить межконусный вакуум. Это позволило понизить общий расход аргона до 2 л/мин, а мощность плазмы до 0,65 кВт. При этом обнаружена необходимость двукратного снижения расхода распыляющего газа для получения максимальной интенсивности спектра аналитов.

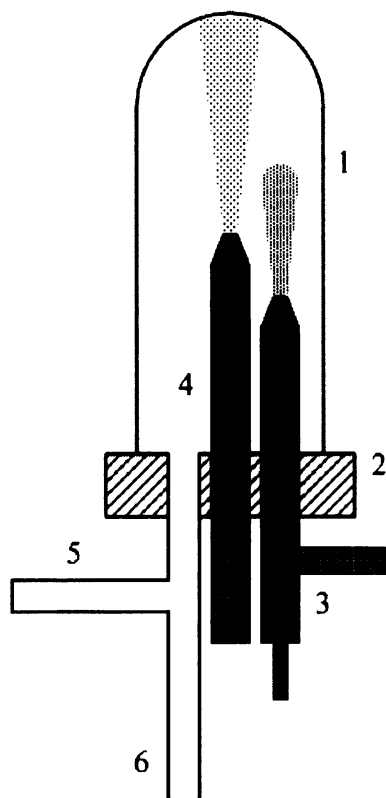


Рис. 12. Распылительная камера с концентрическим распылителем, снабженная форсункой для водяного омывания внутренней поверхности: 1 – камера; 2 – дно камеры; 3 – стандартный концентрический распылитель; 4 – форсунка для воды; 5 – патрубок вывода аэрозоля в плазменную горелку; 6 – патрубок отвода жидких отходов в дренаж

Исследование горелок с продольно-ламинарным движением охлаждающего аргона в плазменных горелках в условиях ИСП-АЭС с применением стандартных концентрических распылителей выполнено в работах [111-117]. Названное движение аргона обеспечивали с помощью специальных вкладышей, установленных в межтрубном зазоре для охлаждающего газа, либо на входе разборной горелки [111-115], либо на выходе неразборной горелки Фассела [116, 117]. Обнаружено, что продольное движение охлаждающего газа (по сравнению с тангенциальным) уменьшает шумы в области 59-234 и 630 Гц [112]. Установлено, что направление (тангенциальное или продольное) охлаждающего аргона в горелках практически не влияет на собственный шум концентрического распылителя, возникающий при распылении жидкостей в диапазоне 0-7 Гц [115]. Более того, его вклад становится более заметным из-за общего ослабления остальных шумов. Результаты других исследований шумов стандартных концентрических распылителей приведены в работах [2, 4, 7, 118-123].

Возможность и область применения стандартного концентрического распылителя для импульсного получения аэрозоля жидкостей, дискретно вводимых в капилляр ручным микродозатором (пипеткой, капельницей) через воронку и соединительный шланг малыми (50-500 мкл) порциями, с использованием для их доставки к сопловой части эффекта Вентури или перистальтического насоса, рассмотрены в публикациях [4, 124-127].

Особенности использования гелия или гелий-аргоновой смеси для распыления жидкостей стандартным концентрическим распылителем в ИСП-МС описаны в [2, 128].

Приведенные выше работы дают представление о наиболее важных факторах, влияющих на работу стандартных концентрических распылителей, о наиболее интересных аспектах и результатах исследований и разработок, связанных с эксплуатацией и применением названных распылителей.

Сравнение стандартных концентрических распылителей с альтернативными устройствами введения образцов в ИСП

Собраны и систематизированы разрозненные сведения, посвященные сопоставлению свойств и устройства стандартных концентрических распылителей с многочисленными и разнообразными альтернативными [129] пневматическими и другими устройствами введения жидких образцов в ИСП. Выявленные при этом главные отличительные технические и аналитические особенности кратко изложены в табл. 7 и 8 с указанием литературных

источников. Данные таблицы вместе с приведенной библиографией помогают определить место и рейтинг стандартных концентрических распылителей среди альтернативных устройств и могут служить не только справочным, но и полезным руководством по выбору обсуждаемой техники для решения возникающих на практике аналитических задач и проблем.

Выполненное и отраженное в табл. 7 и 8 сравнение стандартных концентрических распылителей с другими пневматическими и иными устройствами введения жидких образцов в плазму высокочастотного индуктивно связанного разряда позволяет сделать следующие выводы.

1. Разработано примерно по 10 пневматических и принципиально других типов устройств введения жидкостей в ИСП.
2. Количество моделей пневматических распылителей почти на порядок превышает количество их типов. Подавляющая часть их них запущена в серийное производство.
3. Из альтернативных устройств серийного производства наиболее известны USN, ETV, HG и LA, имеющие много различных моделей.
4. Пневматические распылители (CN, CFN, BN, CSN, PPN, HEN, DIHEN, MCN, PFA, MicroMist, Aspire и др.) серийного производства по своим тиражам существенно превосходят остальные устройства, т.к. обеспечивают приемлемые аналитические возможности, стоят намного дешевле, более универсальны, просты в изготовлении и эксплуатации.
5. Из них наиболее толерантны к загрязнениям, составу и свойствам жидкостей, простыми, надежными и долговечными являются CFN, BN, PPN, что объясняет их высокую популярность у практиков.
6. Микро- и нанораспылители находят научное и прикладное применение преимущественно в специальных областях: проточная инжекция, различные варианты жидкостной хроматографии, капиллярный электрофорез, а также для анализа микропроб, особенно токсических и радиоактивных, требующих минимизации жидких и вентиляционных отходов.
7. Стандартные концентрические пневматические распылители, несмотря на уязвимость к засорению, находят широкое универсальное применение. Особенно их следует рекомендовать для повышения точности измерений, благодаря преимуществу по стабильности распыления. Признание актуальности и необходимости этих распылителей подтверждается их обычным включением в состав базовой комплектации практически всех серийных анализаторов, использующих индуктивно связанную плазму в качестве источника света и ионов.

Таблица 7

Сравнение стандартных концентрических распылителей (CN) с другими пневматическими устройствами введения жидкостей в ИСП

Наименование объекта сравнения, его аббревиатура, публикации	Краткая характеристика объекта сравнения
1	2
Стандартные распылители с пересекающимися потоками (угловые) CFN [2-4, 7-9, 19, 68, 106, 121, 130-138, 152]	Отличаются перекрестным типом взаимодействия струй жидкости и газа, направленных друг на друга обычно под прямым углом. CFN пригодны для жидкостей с более высокой концентрацией солей и тонких суспензий, менее склонны к засорениям, но уступают по качеству аэрозоля и стабильности распыления. По расходным характеристикам, давлению распыляющего газа, пределам обнаружения и размерам близки к CN. Нуждаются в аэрозольных камерах. Совместимы с жидкостными насосами, но могут работать и без них. Известны различные модели CFN, отличающиеся использованными материалами и конструктивными решениями.
Высокоэффективный угловой разборный полимерный микрораспылитель со сменными кварцевыми жидкостными капиллярами HECFMN [3, 9, 139, 140, 153]	Отличается уменьшенным диаметром (0,075 мм) газового канала и возможностью применения жидкостного канала разных (0,03-0,2 мм) диаметров. Это позволяет менять производительность в пределах 0,005-0,12 мл/мин, иметь тонкий однородный аэрозоль и повышенную эффективность его переноса в горелку (всегда не ниже 23 %, а при низкой скорости распыления 0,005 мл/мин достигает 95 %). Обычный расход газа составляет 0,8-1,0 л/мин. Для жидкостного питания распылителя может использовать эффект Вентури или насос. Работает с аэрозольной камерой. Подходит для капиллярного электрофореза и микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии.
Угловой распылитель с высоким давлением газа МАК [2, 4, 135, 138]	Отличается применением высокого (1,4 МПа) давления аргона при его расходе 0,5 л/мин, жесткой (антивибрационной) связью толстостенных жидкостного и газового капилляров, встроенных в распылительной камере, повышенной стабильностью работы, устойчивостью к солевому закупориванию. Расход жидкости составляет 2 мл/мин. Аналитические характеристики МАК близки к CN.

Продолжение табл. 7

1	2
Распылители Бэбингтона BN [2-4, 7-9, 13, 14, 19, 21, 26, 47, 106, 132, 133, 135-137, 141-147]	BN отличаются гравитационным (сверху вниз) самотечным способом подведения жидкостей к распыляющему газовому каналу, осуществляемым обычно по направляющей канавке заданной длины и формы. Они не нуждаются в традиционном узком жидкостном капилляре, пригодны для распыления растворов с высокой концентрацией образцов в растворах и суспензий, почти не засоряются. Без жидкостного насоса работать не могут. Требуют правильной пространственной ориентации, обеспечивающей верное направление гравитационного течения жидкости в сторону выходного отверстия газового канала, а также необходимой при этом смачиваемости материала транспортирующей канавки для образования жидкой пленки. Используют с аэрозольными камерами. Расходные характеристики, размеры (у новых моделей) и пределы обнаружения соизмеримы с CN и CFN. Качество аэрозоля и эффективность его использования несколько хуже, чем у CN. Реализованы в разнообразных вариантах, отличающихся использованными материалами, размерами и конструкцией.
Конусный распылитель CSN (разновидность BN) [2, 7, 8, 47, 132, 137, 147, 152]	Отличается применением конической полости (сапфировой воронки с внутренним углом 80°) для гравитационного подведения жидкостей (1-2 мл/мин) к газовому соплу (диаметр 0,07 мм), расположенному в узком сливном отверстии воронки, выпускающему встречный поток распыляющего газа высокого давления (0,6-0,7 л/мин, 0,1-2 МПа). Нуждается в жидкостном насосе для доставки образцов к воронке и в распылительной камере. Опробован вариант с расширенным соплом, работающим при давлении газа, таким же, как у CN [2]. CSN известен с вертикальным или горизонтальным расположением воронки. Последний тип под названием GemCone с 1991 г. является серийным продуктом фирмы Perkin Elmer.
Неконцентрический с внутренним введением распыляющего газа в поток жидкости экспериментальный полимерный распылитель Н.И. Москаленко	Отличается введением распыляющего газа через узкое газовое сопло внутрь жидкостного потока вблизи его выхода из распылителя. При этом оси газового и жидкостного потоков параллельны, но не совпадают, т.к. газовый капилляр прижат к одной из боковых стенок жидкостной трубки, образуя их неконцентричность. Смешение и взаимодействие потоков происходит внутри жидкостного сопла и является асимметричным. Его расходные характеристики и давление газа близки к стандартным. По пределам обнаружения, стабильности, эффективности и полидисперсности данный распылитель несколько уступает серийным CN и CFN, что можно объяснить недостаточной оптимизированностью самодельного изделия. Прост по конструкции и изготовлению, дешев. Нуждается в аэрозольной камере и нагнетающем насосе для введения жидкостей. Апробирован на практике в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (Екатеринбург).
Распылители с параллельными потоками PPN (Burgener) [2, 3, 9, 148-151]	Отличаются близким к параллельному расположением газового и жидкостного каналов в корпусе распылителя. Газовая распыляющая струя PPN действует на подводимую жидкость по касательной. Выходные участки жидкостного и газового каналов PPN существенно шире, чем у CN, что делает менее вероятным их механическое или солевое закупоривание. Нуждаются в жидкостном насосе, повышенном давлении газа (586 кПа) и правильной ориентации в аэрозольной камере [150]. Распыляющий газ в диапазоне скоростей 0,6-1,2 л/мин не влияет на интенсивность аналитического сигнала [151]. Обеспечивают стабильный распыл, уменьшенный диаметр производимых капель, возросшую, по сравнению с CN, эффективность переноса аэрозоля в плазму. Пригодны для работы в расширенном диапазоне жидкостного расхода (0,001-2,5 мл/мин). Реализованы в разных моделях, изготовленных преимущественно из полимеров (тефлон, PEEK) и графита, отличающихся формой выходных отверстий, расходными характеристиками и назначением.
Экспериментальный концентрический капиллярный разборный регулируемый полумикрораспылитель CCN [9, 11, 152]	Состоит из прочного стального корпуса и выходных кварцевых соосных капилляров. Обеспечивает производительность 0,05-0,5 мл/мин при расходе газа 0,8 л/мин. Качество аэрозоля высокое. Работает с распылительной камерой. Недостатки: большой вес, сложность конструкции, непригодность для растворов с высокой концентрацией солей, хрупкость капилляров, потребность в высоком давлении распыляющего газа (550-830 кПа).

Продолжение табл. 7

1	2
Концентрический стеклянный или кварцевый высокоэффективный микрораспылитель HEN [2, 9, 11, 12, 24, 66-69, 132, 153-156]	HEN появился на рынке в 1992 г. Имеет уменьшенный (0,075-0,1 мм) просвет жидкостного капилляра и окружающего его кольцевого газового канала, что значительно сокращает расход жидкостей (0,01-0,05 мл/мин), обеспечивает более тонкий и стабильный распыл, а также повышенную эффективность использования аэрозоля. Работает в сочетании с аэрозольной камерой. Из-за узости капилляра и сопла более уязвим к засорениям и засолениям, требует повышенного давления распыляющего газа (1,1 МПа) при его расходе 1л/мин. Пригоден только для очищенных растворов с низкой концентрацией солей, не содержащих HF и едкие щелочи. Пределы обнаружения для HEN и CN соизмеримы. Подходит для сочетания с капиллярным электрофорезом, жидкостной хроматографией, проточной инъекцией. Как и CN, он прост по устройству. Производитель выпускает серию моделей HEN с разной (в пределах 0,001-1,2 мл/мин) жидкостной производительностью. Ремонту не подлежит.
Микроконцентрический разборный полимерный распылитель с сапфировым соплом MCN [2, 3, 9, 11, 47, 66, 68, 132, 136, 154, 156-158, 167]	Характеристики, область применения, размеры капилляра и сопла MCN близки к HEN. Выходной конец капилляра выступает наружу газового сопла. Обеспечивает жидкостную производительность 0,01-0,1 мл/мин, расход распыляющего газа составляет 0,8-1,0 л/мин при давлении ~ 350 кПа. Для жидкостного питания может использовать эффект Вентури или перистальтический насос. Устойчив к действию органических растворителей, едких щелочей, H ₂ SO ₄ и HF. Создает высокую жидкостную нагрузку на плазму. Работает в сочетании с нагреваемой аэрозольной камерой и мембранным десольвататором. Для распыления может использовать смесь аргона с азотом, обеспечивающую увеличение интенсивности сигнала аналитов. Выпущен в нескольких вариантах.
Другие полимерные концентрические микрораспылители разных производителей MicroMist [3, 9, 13, 132, 153, 154, 156, 157, 159, 173], MicroFlow и Zefyr [15], PFA-Microflow [9, 29, 153, 173, 212], PMN [153], Aspire [154, 158, 159]	Отличаются малым расходом жидкостей, химической стойкостью к агрессивным жидкостям, простотой устройства, механической прочностью, небольшими размерами и массой, удобством применения. Работают в сочетании с распылительными камерами.
Концентрический разборный безотходный микрораспылитель прямого введения DIN [2, 3, 9, 11, 66, 68, 69, 118, 132, 136, 137, 160, 161, 166, 167]	DIN заменяет инжектор разборной плазменной горелки и работает без распылительной камеры, обеспечивая 100 % поступление аэрозоля в центральный канал ИСП. Однако при этом в плазму попадают капли всего спектра размеров. Отличается значительным ослаблением эффекта «памяти» химических элементов (даже бора и ртути), быстрым аналитическим откликом при смене образцов, экономным расходом растворов (0,025-0,15 мл/мин), уменьшенным диаметром капель аэрозоля, пониженными пределами обнаружения. Расход распыляющего аргона составляет 0,5-1,0 л/мин при давлении 0,35-1,3 Мпа. Жидкостное питание распылителя обеспечивает газовытесняющий насос, использующий аргон с давлением 10 Мпа. Выходной конец жидкостного капилляра расположен снаружи газового сопла. По длине капилляра и всего распылителя значительно превосходит CN. Уязвим к засорениям. Из-за близкого расположения к плазме выходная часть распылителя подвержена нагреванию, ухудшающему качество его работы. Пригоден для сочетания с микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографией, капиллярным электрофорезом, проточной инъекцией. Сложен в устройстве и изготовлении, значительно дороже, чем CN.

Продолжение табл. 7

1	2
Концентрический высокоэффективный безотходный стеклянный или кварцевый микрораспылитель прямого введения DIHEN [2, 3, 9, 11, 12, 68, 69, 132, 154, 159, 162-170, 173, 212]	DIHEN является удешевленным и упрощенным аналогом DIN, изготавливаемым как удлиненная версия HEN с сохранением эксплуатационных свойств последнего. Предназначен для полного переноса аэрозоля в плазму за счет своего расположения и использования в плазменной горелке вместо инжектора. Стенки входной (несущей) части капилляра (примерно на 2/3 общей длины) имеют увеличенную толщину для упрочнения и ослабления рабочих вибраций. Сопло распылителя уязвимо к перегреву от плазмы, особенно при ее зажигании, а также к блокированию солевыми отложениями и инородными частицами (например, угольной сажей при анализе органических жидкостей). Ремонту не подлежит. Плохо поддается очистке, применение ультразвука при этом недопустимо. Не требует насоса высокого давления для введения жидкостей в распылитель. Допускает применение обычного перистальтического насоса при скорости жидкостного питания ~ 0,08 мл/мин. Вместо насоса может использовать эффект Вентури. Обеспечивает возможность выбора производительности в широких пределах 0,001-0,1 мл/мин. Создает тонкий стабильный распыл, отличающийся уменьшенной скоростью капель. В ИСП-МС увеличивает уровень оксидных спектральных помех. Важным отличием от CN является значительно меньшие значения оптимального расхода распыляющего газа (~ 0,25 л/мин при давлении 360 кПа). Кварцевый вариант распылителя носит название Q-DIHEN.
Вариант DIHEN с расширенными жидкостным и газовым каналами LB-DIHEN [9, 12, 168]	Имеет практически одинаковые с CN выходные размеры кольцевого газового канала и капилляра, а также давление распыляющего газа. Отличается значительно меньшим расходом этого газа. По сравнению с DIHEN производит капли увеличенного диаметра, зато менее уязвим к засорениям.
Новый вариант DIHEN с измененной формой сопла Vulkan DIN [9, 12, 167-170]	Отличается от DIHEN применением сопла внутреннего смещения, увеличенным просветом жидкостного капилляра и его утолщенными стенками. Давление распыляющего аргона составляет 152 кПа при его расходе 0,2 л/мин. Работает более устойчиво, чем DIHEN.
Разборный вариант DIHEN [9, 12, 171, 172]	Обеспечивает возможность регулирования позиции капилляра и условий распыления. Сложнее по устройству и изготовлению, соответственно дороже по стоимости. Работает с низким расходом распыляющего газа. Поддается ремонту.
Концентрический безотходный микрораспылитель DS-5 [159, 173-177]	Внутренний диаметр жидкостного капилляра составляет 0,05 мм (допускается 0,075 мм). Обычно работает со скоростью 0,007 мл/мин при расходе распыляющего газа 1,3 л/мин. Введение жидкостей обеспечивает шприцевой насос. Влияние расхода газа в пределах 1,05-1,4 л/мин на интенсивность спектра аналитов практически отсутствует [173]. Перенос аэрозоля в инжектор плазменной горелки происходит через миниатюрную (8 мл) цилиндрическую бездренажную распылительную камеру. Совместим с проточно-инжекционной и высокоэффективной жидкостной хроматографической системами. Эффект памяти незначительный. Не нуждается в охлаждении распылительной камеры.
Концентрический безотходный нанораспылитель nDS-200 [177, 178]	Отличается более тонким (внутренний диаметр 0,01 мм) кварцевым капилляром, расположенном в сапфировом сопле (диаметр 0,254 мм). Соединен с инжектором плазменной горелки посредством малой (3 мл) бездренажной распылительной камеры. Производительность 50-2000 нл/мин (оптимальная 250-450 нл/мин) при расходе газа 0,9-1,2 л/мин. Работает стабильно. Нуждается в принудительном введении жидкостей. Не имеет металлических деталей. Мертвый объем системы минимальный.
Фокусирующий концентрический разборный регулируемый микрораспылитель FFPN [179, 180]	Отличается применением сжатия (фокусирования) и ускорения вытекающей из капилляра жидкостной струи окружающим потоком газа в выходном отверстии распылителя с последующим распадом жидкости на мелкие капли. FFPN обеспечивает почти монодисперсный первичный аэрозоль со средним размером капель всегда менее 10 мкм (при оптимальных условиях 3,82 мкм), его эффективный перенос в плазму, стабильную работу и очень экономный расход жидкостей (0,2 мл/мин). Расход газа (0,7 л/мин) и размеры FFPN близки к CN. Достигаемые пределы обнаружения и точность несколько лучше, чем у CN. В экспериментах использовали с распылительной камерой и перистальтическим насосом.

Окончание табл. 7

1	2
Акустический концентрический микрораспылитель SSN [2, 3, 9, 11, 153, 181, 182]	Состоит из узкого (диаметры: наружный 0,15 мм, внутренний 0,05 мм) кварцевого жидкостного капилляра, расположенного в просторной камере, снабженной на выходном торце цилиндрическим газовым соплом (диаметр 0,25 мм), предназначенном для симметричного размещения выходного конца капилляра и выпуска распыляющего газа. Рабочие параметры газа: давление 500 кПа (выше, чем у CN), расход 0,65 л/мин. Жидкостное питание 50 мкл/мин обеспечивает насос. Распылитель работает в сочетании с аэрозольной камерой. Не подходит для распыления растворов с концентрацией образца более 1 г/л. Размеры распылителя и пределы обнаружения в ИСП-АЭС соизмеримы с CN.
Многоструйный микрораспылитель MMSN [3, 9, 153, 183]	Является развитием конструкции SSN. Отличается разделением выходной части жидкостного канала на несколько параллельных кварцевых капилляров, заключенных в общей газовой камере, снабженной на выходном торце отверстиями (соплами) для размещения концов капилляров и выхода газа. При этом каждый капилляр вместе со своим газовым соплом работает как концентрический SSN. Нуждается в повышенном давлении газа и жидкостном насосе. Жидкостный расход можно регулировать в пределах 5-250 мкл/мин. Обеспечивает увеличение количества аэрозоля и эффективности его переноса через распылительную камеру. По достигаемой чувствительности превосходит CN. Более сложен по эксплуатации, устройству и изготовлению.
Сеточный распылитель GN [2-4, 132, 184-186]	Отличается применением двух продуваемых газовой струей (0,6-0,7 л/мин) параллельных мелкоячеистых (100 меш) сеток, первая из которых служит для подведения жидкостей под удар газовой струи и выполнения распыления, а вторая – для сглаживания пульсаций и разбивания крупных капель. Пригоден для распыления растворов с высокой концентрацией солей, а также легколетучих органических жидкостей. Расходные характеристики GN близки к CN.
Стеклопористый микрораспылитель FN [2-4, 8, 19, 185, 187]	Отличается применением пористой стеклянной (керамической) мембраны, обеспечивающей фильтрационное подведение жидкостей под напор газового потока и выполнение распыления. Обеспечивает образование тонкодисперсного аэрозоля с узким спектром размеров. Эффективен для распыления органических жидкостей. FN отличается повышенной склонностью к эффекту «памяти». Известен в нескольких вариантах, отличающихся материалом, размерами и формой мембраны, а также конфигурацией корпуса.
Экспериментальный одноструйный (односопловый) распылитель высокого давления SBHPPN [2, 132, 137, 188-190]	Состоит из просторной, ориентированной вертикально цилиндрической газовой камеры с коническим выходным соплом внутреннего смещения, расположенным внизу. Площадь узкого выходного отверстия сопла составляет $(5,9-6,6) \cdot 10^{-3}$ мм ² . Отличается асимметричным подведением жидкости по микрокапилляру в середину сопла (0,5-1,5 мл/мин) с помощью жидкостного насоса высокого давления. При этом стекающая вниз жидкость образует пленку, способствующую более эффективному распылению. Распыление производит аргон, подаваемый в камеру под высоким давлением. SBHPPN обеспечивает более мелкий первичный аэрозоль и его ускоренный перенос, меньше зависит от вязкости жидкостей и солевых отложений. Имеет преимущество по пределам обнаружения и интенсивности спектра аналитов. Из-за высокого давления газа и жидкости ужесточены требования к прочности питающих трубок и корпуса распылителя.

Таблица 8

Сравнение стандартных концентрических пневматических распылителей с альтернативными устройствами введения жидких образцов в ИСП, отличающимися принципом работы и устройством

Наименование объекта сравнения, его аббревиатура, публикации	Краткая характеристика объекта сравнения
1	2
Ультразвуковой распылитель USN [2-4, 8, 19, 26, 41, 66, 68, 118, 121, 129, 132, 133, 137, 146, 154, 159, 191-194]	USN обеспечивает тонкодисперсное распыление жидкостей колеблющейся пьезокристаллической пластинкой (смачиваемой посредством питающего капилляра) с высокой производительностью, создает высокую жидкостную нагрузку на плазму и нуждается в эффективной десольватации. Производительность (1-2,5 мл/мин) не зависит от скорости несущего газового потока, которая обычно составляет 0,6-0,8 л/мин. Не рекомендован к применению для жидкостей с высокой концентрацией солей и повышенной вязкостью. Уязвим к эффекту памяти, из-за этого нуждается в длительном промывании. Обеспечивает снижение пределов обнаружения. Отличается сложностью устройства, увеличенными размерами, энергозатратностью и высокой стоимостью.
Ультразвуковой микрораспылитель μ -USN [2, 194]	Отличается уменьшенным внутренним диаметром питающего капилляра (0,05 мм), низким жидкостным расходом (0,005-0,02 мл/мин), высокой эффективностью использования аэрозоля (близкой к 100 %). Требуется повышенное давление для пропускания жидкостей через капилляр. При производительности $\leq 0,01$ мл/мин может работать без десольватации. Пригоден для капиллярного электрофореза и микроколоночной жидкостной хроматографии. Стабильность работы оставляет желать лучшего, энергозатратен.
Виброкапиллярный распылитель OCN [2, 3, 9, 11, 66-68, 129, 153, 195-199]	Выходная часть OCN состоит из двух концентрических капилляров с регулируемой продольной позицией. Распыление происходит за счет дезинтегрирующего действия стоячей волны длиной 14 мкм, возникающей в жидкости, текущей внутри центрального капилляра, вследствие его звуковых колебаний (300-1400 Гц), создаваемых газовым потоком, пропускаемым через кольцевой зазор между центральным и наружным капиллярами. Расход аргона при этом 0,88 л/мин, практически такой же как у CN, но его давление (0,8-1,0 МПа) значительно выше. Кроме возбуждения колебаний жидкостного капилляра, аргон обеспечивает перенос аэрозоля через распылительную камеру в плазменную горелку. Качество получаемого аэрозоля выше, чем у CN. OCN может стабильно работать в широком диапазоне жидкостного расхода (от 0,001 до 2 мл/мин). Благодаря малому «мертвому» объему хорошо сочетается с высокoeffективной жидкостной хроматографией. Нуждается в регулируемом жидкостном насосе. Сложен в устройстве, изготовлении и эксплуатации.
Экспериментальный безотходный генератор монодисперсного сухого аэрозоля MDMI [2, 11, 129, 200, 201]	Монодисперсное распыление жидкости происходит в результате ее продольных пульсаций внутри выходного отсека капилляра, возбуждаемых надетой на него пьезоэлектрической керамической трубкой, выполняющей одновременно роль питающего жидкостного микронасоса. Частота генерирования отрывающихся частиц жидкости поддается регулированию в широких пределах (600-6000 капель/с). Вылетающие из узкого сопла (0,03 мм) капли (диаметром 0,05-0,06 мм), разделенные между собой в пространстве и времени, попадают в канал электронагреваемой трубчатой печи (длиной 20 см), продуваемый горячим (450-900 °С) транспортирующим аргонном (0,6-1,4 л/мин), где образуют ламинарный поток. За время прохождения печи капли аэрозоля становятся сухими монодисперсными частицами, поступающими затем в плазменную горелку. MDMI обеспечивает экономный расход жидкостей, 100 % использование получаемого аэрозоля, высокую стабильность распыла и размеров частиц, значительное ослабление оксидных помех в ИСП-МС и шумов, свойственных CN. Отсутствие жидких отходов сделало ненужной систему их удаления. Пространственная ориентация генератора может быть любой, но вертикальная предпочтительнее. В числе недостатков называют узость выходного сопла, делающая его уязвимым к загрязнениям и отложениям солей, сложность устройства, энергозатратность, отсутствие серийного производства и опыта аналитического применения.
	Распыление жидкости обеспечивает собственный пар, возникающий за счет ее

Термораспылитель TSN [2, 3, 8, 129, 132, 137, 202-207]	нагревании до 55-113 °С внутри выходного участка капилляра (его внутренний диаметр 0,15 мм). Этот пар возникает на внутренней поверхности капилляра и действует на неиспарившуюся жидкость, сосредоточенную на оси капилляра, как распыляющий газ в пневматическом концентрическом распылителе. Для аналитического применения с положительным эффектом получаемый тонкодисперсный аэрозоль нуждается в десольватации. Аргон, впускаемый в аэрозольную камеру со скоростью 0,8 л/мин, выполняет только транспортирующую роль. Для питания распылителя жидкостью (1,3 мл/мин) с применением стального капилляра требуется насос повышенного давления, но при использовании тефлон-кварцевого капилляра пригоден обычный перистальтический насос. TSN обеспечивает повышенную эффективность распыления, позволяет снизить пределы обнаружения, но несколько уступает по стабильности работы. Качество работы ухудшается с ростом концентрации солей в растворах. Использование недостаточно кислотостойкого стального капилляра ограничивает применение TSN для анализа агрессивных жидкостей. Пригоден для сочетания с жидкостной хроматографией и проточной инжекцией. Более сложен по устройству, проигрывает по энергозатратам.
Гидравлический концентрический распылитель высокого давления HHPN [2, 3, 129, 132, 208-213]	Вытеснение жидкости (1,2-1,4 мл/мин), нагнетаемой насосом с очень высоким давлением 10-40 Мпа, через узкое (0,01-0,03 мм) турбулентное Pt-Ir сопло вызывает ее распад на мелкие (до 0,005 мм) капли. Это жидкостное сопло имеет вид конуса, сужающегося к выходу и опоясанного по внутренней поверхности набором прямоугольных ступенек. Полученные микрокапли вылетают из сопла в распылительную камеру в виде тонкой аэрозольной струи, преобразуемой затем в форму облака с помощью ее удара о внутрикамерный импактор. Получаемый аэрозоль для применения в аналитических методах с ИСП нуждается в эффективной десольватации. Пропускаемый через систему аргон (0,6-1,3 л/мин) служит только для транспортирования аэрозоля в плазменную горелку. Эффективность использования аэрозоля HHPN в ИСП достигает 30 %. По сравнению с CN возможно существенное улучшение пределов обнаружения. HHPN пригоден для распыления жидкостей с повышенными концентрацией солей и вязкостью. Однако узкое сопло уязвимо к засорениям. Подходит для сочетания с проточной инжекцией и высокоэффективной жидкостной, а также ионообменной хроматографией. Устройство и эксплуатация сложнее, чем у CN.
Высокотемпературный гидравлический распылитель высокого давления HT-HPPN [213, 214]	Отличается от HPPN предварительным нагреванием до 300 °С распыляемой жидкости. В отличие от TSN ее испарение начинается после выхода из турбулентного сопла. При этом образование аэрозоля происходит в результате действия на жидкость двух факторов: ударно-волнового в сопле и испарительного после сопла. Выходящий из сопла поток сразу превращается в аэрозольное облако – становится ненужным импактор, используемый в HPPN. Для применения HT-HPPN в ИСП-методах необходима десольватация. Эффективность образования аэрозоля очень высокая, пределы обнаружения существенно лучше, чем у CN. В устройстве и эксплуатации HT-HPPN сложен. Проигрывает по затратам энергии. Пригоден для распыления вязких и насыщенных жидкостей.
Электрораспылитель ESN [2, 11, 66, 129, 215, 216]	Распыление жидкости, вытекающей из узкого (0,05-0,1 мм) капилляра внутрь камеры, происходит за счет дезинтегрирующего действия электрического поля, созданного приложением к капилляру значительного положительного электропотенциала (2-5 кВ) относительно вспомогательного заземленного (или несущего отрицательный потенциал) электрода. Генерация тонкодисперсного аэрозоля происходит с частотой 10^8 - 10^{10} Гц. Размер аэрозоля составляет 0,01-1 мкм. В десольватации аэрозоль не нуждается. В транспортирующем аргоне добавляют воздух (5-7 %) для электронейтрализации частиц аэрозоля. Добавление к транспортирующему аргону азота ослабляет окисдные помехи, характерные для ИСП-МС. Расход транспортирующей смеси составляет 0,75-1,2 л/мин. По расходу жидкостей (0,001-0,01 мл/мин) ESN относится к классу микрораспылителей. Существенно превосходит CN по эффективности распыления и переноса аэрозоля в плазму, но проигрывает по сложности конструкции и эксплуатации, а также по стоимости и энергозатратам. Хорошо сочетается с микровариантом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Известен в разном конструкционном исполнении.
Ротационный распылитель RDN [6, 129, 131, 217]	В RDN анализируемая жидкость (1,5-3,0 мл/мин) с помощью перистальтического насоса поступает в центр диска (диаметром 60 мм), вращающегося с высокой скоростью (до 55000 оборотов/мин) в горизонтально плоскости внутри аэрозольной камеры. Распыление происходит за счет действия центробежных сил с последующим дополнительным измельчением первичных капель вследствие их ударов об

	окружающую диск внутреннюю поверхность камеры. Транспортирование аэрозоля в плазменную горелку обеспечивает поток аргона 1-4 л/мин. Эффективность этого переноса невысокая, поэтому RDN не имеет аналитических преимуществ перед CN. Получаемый аэрозоль отличается однородностью и очень малым размером (0,3-4,5 мкм). RDN не боится засорений, пригоден для вязких и насыщенных жидкостей, а также суспензий. Сложнее по устройству и эксплуатации, дороже по стоимости и энергозатратам.
Генераторы гидридов HG [2, 4, 27, 73-83, 129, 218-220]	HG, работающий на принципе простого смешения анализируемой и гидридообразующей жидкостей, пригоден для анализа ограниченного количества элементов (только As, Se, Te, Sn, Bi, Ge, Pb и Sb). Этот недостаток преодолевают включением в состав HG стандартного концентрического распылителя, обеспечивающего одновременное питание ИСП не только газом гидридообразующих, но и аэрозолем прочих элементов. HG обеспечивают существенный выигрыш по пределу обнаружения гидридообразующих элементов, способны уменьшать мешающее влияние растворителей и ряда матричных элементов. Иногда не свободны от эффекта памяти, например, селена в биологических жидкостях [218]. HG сложнее CN по устройству и использованию, реализованы в разных вариантах, в том числе запущенных в серийное производство.
Генератор летучего оксида OsO ₄ VG [221]	VG выигрывает по чувствительности, но уступает по точности, например, при определении изотопного состава Os в иридоосмии; сложнее по устройству и эксплуатации.
Электротермический испаритель ETV [2-4, 129, 219, 222, 223]	ETV превосходит CN по пределам обнаружения Os, U, Th, Pu и других элементов, но проигрывает по точности. В ИСП-МС ETV устраняет спектральные помехи, создаваемые растворителями. Обеспечивает дискретное и экономное введение образцов (малых доз сухих остатков жидкостей), более дорог, превосходит по размерам, сложен по устройству и эксплуатации, энергозатратен. В результате модернизации известен в большом количестве вариантов.
Лазерный аблятор LA [2-4, 129, 223-225]	LA выигрывает по простоте пробоподготовки и чувствительности, но уступает по точности. Возможны проблемы с концентрационным градуированием измерений из-за нехватки адекватных стандартных образцов. Предназначен для локального и валового исследования преимущественно твердых проб. Позволяет анализировать жидкости, помещаемые в специальные ячейки, а также находящиеся в геологических инклюзиях [129]. Отличается сложностью устройства, увеличенными размерами и высокой стоимостью. Реализован в разных вариантах, отличающихся по конструкции, размерам, типу лазера и возможностям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
2. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. N.Y.: Wiley-VCH. 1998. 992 p.
3. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Handbook / Ed. S. Nelms. Thermo Elemental. 2005. 504 p.
4. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналит. химия. Том 2. М.: ВИНТИ, 1990. 253 с.
5. Электронный ресурс: www.taylorwharton.com
6. Пажи Д.Г. Распылители жидкостей / Д.Г. Пажи, В.С. Галузов. М.: Химия. 1979. 216 с.
7. Sharp B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulizers // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1988. V. 3. P. 613-652.
8. Sharp B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1988. V. 3. P. 939-963.
9. Todolí J.L. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS / J.L. Todolí, J.M. Mermet // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. V. 61. P. 239-283.
10. Groom S. Adaptation of a new pneumatic nebulizer for sample introduction in ICP spectrometry / S. Groom, G. Schaldach, M. Ulmer, P. Walzel, H. Berndt // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2005. V. 20. P. 169-175.
11. McLean J.A. Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges and techniques on the horizon / J.A. McLean, M.G. Minnich, L.A. Iacone, H. Liu, A. Montaser // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13. P. 829-842.
12. Электронный ресурс: www.meinhard.com
13. Электронный ресурс: www.geicp.com
14. Электронный ресурс: www.precisionglassblowing.com
15. Электронный ресурс: www.e-pond.biz; www.tyfoon-nebulizer.com

16. Baginski B.R. Some effects of high-solids matrices on sample delivery system and the Meinhard concentric nebulizer during ICP emission analyses / B.R. Baginski, J.E. Meinhard // *Appl. Spectrosc.* 1984. V. 38. P. 568-572.
17. Cobbold D.G. Comments on the analysis of high-solids matrices using the Meinhard concentric nebulizer in ICP atomic emission spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1986. V. 40. P. 1242-1244.
18. Meinhard B.A. The effect of nebulizer structure on flame emission / B.A. Meinhard, D.K. Brown, J.E. Meinhard // *Appl. Spectrosc.* 1992. V. 46. P. 1134-1139.
19. Томсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. англ. М.: Недра, 1988. 288 с.
20. Glass Expansion ICP/ICP-MS supplies. Glass Expansion. 2007. Issue 6. 140 p. (Каталог комплектующих изделий).
21. Cano J.M. The role of the nebulizer on the sodium interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J.M. Cano, J.L. Todolí, V. Hernandis, J. Mora // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 57-63.
22. Patent US 5884846. Pneumatic concentric nebulizer with adjustable and capillaries / Tan H.S. Filed 18.09.1997. Date of patent 23.03.1999.
23. Ketterer M.E. Preliminary characterization of a laboratory-constructed, easily disassembled concentric pneumatic nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / M.E. Ketterer, D.D. Hudson // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1574-1577.
24. O'Brien Murdock S.-A.E. Aerosol diagnostics and inductively coupled plasma mass spectrometry with demountable concentric nebulizers / S.-A.E. O'Brien Murdock, K. Kahen, J.R. Chirinos, M.E. Ketterer, D.D. Hudson, A. Montaser // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 666-674.
25. Caroli S. Determination of sulphur in coal products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S. Caroli, A.F. Mazzeo, A. Laurenzi, O. Senofonte, N. Violante // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 245-248.
26. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Наука, 1987. 232 с.
27. López T.D. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony, tin, bismuth, selenium and tellurium in leads and refined coppers / T.D. López, M.T. Larrea Marin, G. Coedo // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 447-452.
28. Электронный ресурс: www.spectrochemindia.com
29. Электронный ресурс: www.elementalscientific.com
30. Olesik J.W. Characterization of aerosol produced by pneumatic nebulizers for inductively coupled plasma sample introduction: effect of liquid and gas flow rates on volume based drop size distributions / J.W. Olesik, L.C. Bates // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50. P. 285-303.
31. Vaughan M.-A. Effect of operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma mass spectrometry / M.-A. Vaughan, G. Horlick, S.H. Tan // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 765-772.
32. Ting B.T.G. Optimisation of instrumental parameters for the precise measurement of isotope ratios with inductively coupled plasma mass spectrometry / B.T.G. Ting, M. Janghorbani // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 325-326.
33. Long S.E. Optimisation in inductively coupled plasma mass spectrometry / S.E. Long, R.M. Brown // *Analyst.* 1986. V. 111. P. 901-906.
34. Vanhaecke F. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} and MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / F. Vanhaecke, C. Vandecasteele, H. Vanhoe, R. Dams // *Mikrochim. Acta.* 1992. V. 108. P. 41-51.
35. Vanhaecke F. 'Zone model' as an explanation for signal behavior and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / F. Vanhaecke, R. Dams, C. Vandecasteele // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 433-438.
36. Bates L.C. Effect of sample aerosol transport rate on inductively coupled plasma atomic emission and fluorescence / L.C. Bates, J.W. Olesik // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 239-247.
37. Evans E.H. Comparison of normal and low-flow torches for inductively coupled plasma mass spectrometry using optimized operation conditions / E.H. Evans, L. Ebdon // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 421-430.
38. Angleys G. Theoretical aspects and design of a low-power, low-flow-rate torch in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy / G. Angleys, J.M. Mermet // *Appl. Spectrosc.* 1984. V. 38. P. 647-653.
39. Hu Y. Simulation of nebulization process in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a modified model using the Monte Carlo technique / Y. Hu, Z. Zhang, J. Zheng // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 701-705.
40. Hu Y. Simulation of the vaporization process in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a modified model using the Monte Carlo technique / Y. Hu, Z. Zhang, J. Zheng // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 213-216.
41. Winge R.K. High speed photographic study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in inductively coupled plasma mass spectrometry / R.K. Winge, J.S. Crain, R.S. Houk // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 601-604.
42. Stewart I.I. Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry / I.I. Stewart, J.W. Olesik // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 843-854.
43. Fernández A. Influence of operating conditions on the effects of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A. Fernández, M. Murillo, N. Carrión // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 217-221.
44. Budič B. Matrix effects of potassium chloride and phosphoric acid in argon inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / B. Budič, V. Hudnik // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 53-57.

45. Longerich H.P. Effect of nitric acid, acetic acid and ethanol on inductively coupled plasma mass spectrometric ion signals as a function of nebuliser gas flow, with implication on matrix suppression and enhancements // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 665-667.
46. Rončević S. Effects of low acetic acid concentrations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // S. Rončević, M. Široki // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 99-104.
47. Todoli J.-L. Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates / J.-L. Todoli, J.-M. Mermet, A. Canals, V. Hernandis // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 55-62.
48. Hu Z. Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case of methanol and acetone / Z. Hu, S. Hu, S. Gao, Y. Liu, S. Lin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59. P. 1463-1470.
49. Grindlay G. Introduction of organic solvent solution into inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a microwave assisted sample introduction system / G. Grindlay, S. Maestre, L. Gras, J. Mora // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1403-1411.
50. Zhu G. Study of the influence of water vapour loading and interface pressure in inductively coupled plasma mass spectrometry / G. Zhu, R.F. Brouner // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 781-789.
51. Ross B.S. Selection of solvent load and first-stage pressure to reduce interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry / B.S. Ross, G.M. Hieftje // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992. V. 3. P. 128-138.
52. Tan S.H. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry / S.H. Tan, G. Horlick // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 745-763.
53. Kovačić N. Matrix effects from magnesium and lithium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / N. Kovačić, B. Budič, V. Hundik // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 33-37.
54. Ramsey M.H. A predictive model of plasma matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.H. Ramsey, M. Thompson // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1986. V. 1. P. 185-193.
55. Xiao G. Reduction of matrix effects and mass discrimination in inductively coupled plasma mass spectrometry with optimized argon-nitrogen plasmas / G. Xiao, D. Beauchemin // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 509-518.
56. Thompson M. Correction of matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by interactive power adjustment / M. Thompson, M.H. Ramsey, B.J. Coles, C.M. Du // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 185-188.
57. Ramsey M.H. Self-matrix effects as a cause of calibration curvature in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.H. Ramsey, Thompson M., Walton S.J. // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 33-38.
58. Hobbs S.E. Inductively coupled plasma mass spectrometry signal fluctuation due to individual aerosol droplets and vaporizing particles / S.E. Hobbs, J.W. Olesik // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 274-283.
59. Xu J.Q. Aerosol static electrification and its effects in inductively coupled plasma spectroscopy / J.Q. Xu, D. Balik, G.R. Agnes // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 715-723.
60. Xu Q. Influence of droplets with net charge in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and implications for easily ionizable element chemical matrix effect / Q. Xu, G. Matty, G.R. Agnes // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53. P. 965-973.
61. Ramsey M.H. Modified concentric glass nebulizer for reduction of memory effects in inductively coupled plasma spectrometry / M.H. Ramsey, M. Thompson, B.J. Coles // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 1626-1629.
62. Wang J. Addition of molecular gases to argon gas flows for the reduction of polyatomic-ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Wang, E.H. Evans, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 929-935.
63. Lord III C.J. Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 1594-1599.
64. Murillo M. Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. Murillo, J. Chirinos // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 237-240.
65. Olesik J.W. Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation / J.W. Olesik, J.A. Kinzer, S.V. Olesik // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 1-12.
66. Barnes R.M. Capillary electrophoresis and inductively coupled plasma spectrometry: status report // *Fres. J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 246-251.
67. Sutton K.L. Ultraviolet absorbance and inductively coupled plasma mass spectrometric detection for capillary electrophoresis – a comparison of detection modes and interface designs / K.L. Sutton, C. B'Hymer, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 885-891.
68. Kannamkumarath S.S. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an attractive complementary technique for elemental speciation analysis / S.S. Kannamkumarath, Kat. Wrobel, Kaz. Wrobel, C. B'Hymer, J.A. Caruso // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 975. P. 245-266.
69. Westphal C.S. Direct solution introduction using conventional nebulizers with a short torch for plasma mass spectrometry / C.S. Westphal, A. Montaser // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 705-714.
70. Humier J. Tandem calibration methodology: dual nebulizer sample introduction for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J. Humier, E.D. Salin // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 497-505.
71. Huxter V. Tandem calibration methodology: dual nebulizer sample for ICP-MS / V. Huxter, J. Hamier, E.D. Salin // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 71-75.

72. Molinero A.L. Gaseous sample introduction for the determination of silicon by ICP-AES / A.L. Molinero, A. Morales, A. Villareal, J.R. Castillo // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 358. P. 599-603.
73. Wolnik K.A. Sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements in foods by inductively coupled argon plasma emission spectrometry / K.A. Wolnik, F.L. Fricke, M.H. Hahn, J.A. Caruso // *Anal. Chem.* 1981. V. 53. P. 1030-1035.
74. Gómez L.R. Dual nebulizer sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements / L.R. Gómez, C.D. Márquez, J.R. Chirinos // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 386. P. 188-195.
75. McLaughlin R.L.J. A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities / R.L.J. McLaughlin, I.D. Brindle // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 1540-1548.
76. Patent US 6891605. Multimode sample introduction system / McLaughlin R.L.J. Filed 28.05.2003. Date of patent 10.05.2005.
77. Huang B. A new nebulizer-hydride generator system for simultaneous multielement inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / B. Huang, Z. Zhang, X. Zeng // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42. P. 129-137.
78. Huang B. Recent studies on inductively coupled plasma sample introduction-1: hydride generation / B. Huang, Z. Zhang, J. Liu // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1988. V. 43. P. 381-389.
79. Fengzhou Q. A compact, versatile, integrated nebulizer-hydride generator system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements by ICP-AES / Q. Fengzhou, G. Guoying, X. Chun // *Appl. Spectrosc.* 1991. V. 45. P. 287-292.
80. Heitkemper D.T. Continuous hydride generation for simultaneous multielement detection with inductively coupled plasma mass spectrometry / D.T. Heitkemper, J.A. Caruso // *Appl. Spectrosc.* 1990. V. 44. P. 228-234.
81. Ding W.-W. Minimization of transition metal interferences with hydride generation techniques / W.W. Ding, R.E. Sturgeon // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 527-531.
82. Tao G.-H. Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES / G.-H. Tao, R.E. Sturgeon // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54. P. 481-489.
83. Zhang L.S. Using the installed spray chamber as a gas-liquid separator for the determination of germanium, arsenic, selenium, tin, antimony, tellurium and bismuth by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry / L.S. Zhang, S.M. Combs // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1043-1048.
84. McClenathan D.M. Use of rapid gas-flow modulation for improved performance in inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry / D.M. McClenathan, G.M. Hieftje // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1318-1325.
85. Isoyama H. Recycling nebulization system with exchangeable spray chamber for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 365-369.
86. Chen Z. Recycling nebulization system with a disposable spray chamber for analysis of sub-milligram samples of geological materials using inductively coupled plasma mass spectrometry / Z. Chen, H.P. Longerich, B.J. Fryer // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 905-914.
87. Olson L.K. Evaluation of a cooled recirculating nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry / L.K. Olson, J.A. Caruso, J.T. Creed, K.A. Wolnik, F.L. Fricke // *Appl. Spectrosc.* 1990. V. 44. P. 716-721.
88. Petrucci F. A simple nebulization reflux system for use in ICP-AES / F. Petrucci, P. Delle Femmine, A. Alimonti, S. Caroli // *Microchim. Acta.* 1989. V. 1. P. 57-63.
89. Schramel P. Improvement of ICP-measurements by using a water-cooled spray chamber // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1985. V. 320. P. 233-236.
90. Wetzel W.C. A contribution to study of cooling a vertical-rotary spray chamber in inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry / W.C. Wetzel, J.A.C. Broekaert, G.M. Hieftje // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 621-625.
91. Dale L.S. A comparison of cloud chambers for use in inductively coupled plasma nebulization systems / L.S. Dale, S.J. Buchanan // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1986. V. 1. P. 59-62.
92. Kempster P.L. Investigation of small volume cloud chambers for use in inductively coupled plasma nebulization / P.L. Kempster, J.F. Van Staden, H.R. Van Vliet // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 823-828.
93. Isoyama H. Small spray chamber with a concentric nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / H. Isoyama, T. Uchida, C. Iida, G. Nakagawa // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 307-310.
94. Beres S.A. Performance evaluation of a cyclonic spray chamber for ICP-MS / S.A. Beres, P.H. Brückner, E.R. Denoyer // *Atom. Spectrosc.* 1994. Marc/April. P. 96-99.
95. Rivas C. Effect of different spray chambers on the determination of organotin compounds by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry / C. Rivas, L. Ebdon, S.J. Hill // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1147-1150.
96. Schaldach G. Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation / G. Schaldach, L. Berger, I. Razilov, H. Berndt // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 334-344.
97. Schaldach G. An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES / G. Schaldach, H. Berndt, B.L. Sharp // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 742-750.
98. Hirata T. Development of a flushing spray chamber for inductively coupled plasma-mass spectrometry // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1447-1450.
99. Al-Ammar A. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by addition of ammonia / A. Al-Ammar, R.K. Gupta, R.M. Barnes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54. P. 1077-1084.

100. Al-Ammar A. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by addition of ammonia gas injection into spray chamber during analysis / A. Al-Ammar, R.K. Gupta, R.M. Barnes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55. P. 629-635.
101. Peters G.R. Effect of pre-evaporation the solvent on the analytical performance of inductively coupled plasma mass spectrometry / G.R. Peters, D. Beauchemin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48. P. 1481-1494.
102. Liu S. The effect of pre-evaporation on ion distributions in inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Liu, D. Beauchemin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 157-163.
103. Liu S. Effect of concomitant analytes on As signal during pre-evaporation of the solvent prior to introduction into inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Liu, D. Beauchemin // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 965-970.
104. Patent US 5969352. Spray chamber with dryer / French J.B., Etkin B., Jong R., Légère G. Filed 20.11.1997. Date of patent 19.10.1999.
105. Douglass K.O. Desolvation the sample aerosol with microwave radiation: further theoretical and experimental insight into the significance of such approach / K.O. Douglass, N. Fitzgerald, B.J. Ingebrethsen, J.F. Tyson // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59. P. 261-270.
106. Eastgate A.R. Radiation *versus* conduction in heated spray chamber desolvation for inductively coupled plasmas / A.R. Eastgate, R.C. Fry, G.H. Gower // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 305-308.
107. Tsukahara R. Studies with desolvation in inductively coupled plasma-mass spectrometry / R. Tsukahara, M. Kubota // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45. P. 581-589.
108. McLaren J.W. Evaluation of a membrane interface sample introduction system for inductively coupled plasma mass spectrometry / J.W. McLaren, J.W. Law, A. Gustavsson // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45. P. 1091-1094.
109. Sturgeon R.E. UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency / R.E. Sturgeon, S.N. Willie, Z. Mester // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 263-265.
110. Scheffer A. A new ion source design for inductively coupled plasma mass spectrometry / A. Scheffer, R. Brandt, C. Engelhard, S. Evers, N. Jakubowski, W. Buscher // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 197-200.
111. Davies J. Low-noise laminar flow torch for inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry / J. Davies, R.D. Snook // *Analyst.* 1985. V. 110. P. 887-888.
112. Davies J. Studies of a low-noise laminar flow torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1. Fundamental characteristics / J. Davies, R.D. Snook // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1986. V. 1. P. 195-201.
113. Davies J. Studies of a low-noise laminar flow torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 2. Noise power studies and interference effects / J. Davies, R.D. Snook // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1986. V. 2. P. 27-31.
114. Davies J. Comparison of the characteristics of inductively coupled plasmas sustained in short and extended laminar flow torches / J. Davis, C.M. Du // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 433-439.
115. Montaser A. Atomic emission spectrometric detection limits and noise power spectra of argon inductively coupled plasma discharges formed with laminar- and tangential-flow torches / A. Montaser, R.H. Clifford, S.A. Sinex, S.G. Capar // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 499-503.
116. Sesi N.N. Evaluation of a linear-flow torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / N.N. Sesi, P.J. Galley, G.M. Hieftje // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 65-70.
117. Patent US 5012065. Inductively coupled plasma torch with laminar flow cooling / Rayson G.D., Shen Y. Filed 20.11.1989. Date of patent 30.03.1991.
118. Luan S. Noise characteristics of aerosols produced by inductively coupled plasma nebulizers / S. Luan, H. Pang, S.C.K. Shum, R.S. Houk // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 799-805.
119. Begley I.S. Occurrence and reduction of noise in inductively coupled plasma mass spectrometry for enhanced precision in isotope ratio measurement / I.S. Begley, B.L. Sharp // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 171-176.
120. Hobbs P. Assessment of the effects of source noise in inductively coupled plasma Fourier transform spectrometry / P. Hobbs, D.E.M. Spillane, R.D. Snook, A.P. Thorne // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 543-546.
121. Belchamber R.M. Noise-power spectra of optical and acoustic emission signals from an inductively coupled plasma / R.M. Belchamber, G. Horlick // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1982. V. 37. P. 17-27.
122. Furuta N. Noise characteristics of inductively coupled plasma-mass spectrometer / N. Furuta, C.A. Monnig, P. Yang, G.M. Hieftje // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. P. 649-656.
123. Luan S. Inductively coupled plasma spectrometry: noise characteristics of aerosols, application of generalized standard addition method, and Mach disk as an emission source. Thesis of Diss. ... PhD. Ames lab., Iowa State University. 1995. 111 p.
124. Broekaert J.A.C. An injection method for the sequential determination of boron and several metals in waste-water samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry / J.A.C. Broekaert, F. Leis // *Anal. Chim. Acta.* 1979. V. 109. p. 73-83.
125. Broekaert J.A.C. Investigation of an ICP-injection technique for the analysis of small-volume samples / J.A.C. Broekaert, F. Leis, K. Laqua // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1980. V. 301. P. 105-106.
126. Aziz A. The optimization of an ICP injection technique and the application to direct analysis of small-volume serum samples / A. Aziz, J.A.C. Broekaert, F. Leis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1981. V. 36. P. 251-260.
127. Dittrich K. Comparative study of injection into a pneumatic nebulizer and tungsten coil electrothermal vaporisation for the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / K. Dittrich, J.A.C. Broekaert, G. Schaldach, G. Tölg // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 1105-1110.

128. Sheppard B.S. Helium-argon inductively coupled plasma for plasma source mass spectrometry / B.S. Sheppard, W.-L. Shen, T.M. Davidson, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 697-700.
129. Суриков В.Т. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа / В.Т. Суриков, А.А. Пупышев // *Аналитика и контроль*. 2006. Т. 10, № 2. С. 112-125.
130. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part II: the sample-introduction system // *Spectroscopy*. 2001. V. 16. P. 56-60.
131. Rademeyer C.J. Rotating disc nebulizer for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / C.J. Rademeyer, C.S. Collins, L.R.P. Butler // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 329-333.
132. Mora J. Liquid-sample introduction in plasma spectrometry / J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, J.L. Todolí // *Tr. Anal. Chem.* 2003. V. 22. P. 123-132.
133. Gaines P. Sample introduction for ICP-MS and ICP-OES // *Spectroscopy*. 2005. V. 20. P. 17-22.
134. Maessen F.J.M.J. Comparison of pneumatic nebulizers in current use for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / F.J.M.J. Maessen, P. Coevert, J. Balke // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 899-903.
135. Marichy M. Detection limit scale in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. Marichy, M. Mermet, M. Murillo, E. Poussel, Mermet J.-M. // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 209-212.
136. Jones V.D. ICP-MS nebulizer performance for analysis of SRS high salt simulated radioactive waste tank solutions (# 3053) // 2-nd ASTM Symp. appl. ICP-MS radionucl. determ. New Orleans, LA, USA, 1998.
137. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications / Ed. S.J. Hill. Sheffield: Academic Press. 1999. 371 p.
138. McGeorge S.W. The effect of integration time and interval on precision with three pneumatic nebulizers used for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S.W. McGeorge, E.D. Salin // *Appl. Spectrosc.* 1985. V. 39. P. 989-993.
139. Li J. A high-efficiency cross-flow micronebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Li, T. Umemura, T. Odake, K. Tsunoda // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 1416-1424.
140. Li J. A high-efficiency cross-flow micronebulizer interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Li, T. Umemura, T. Odake, K. Tsunoda // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 5992-5999.
141. Isoyama H. Modified Babington nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / H. Isoyama, T. Uchida, T. Nagashima, O. Ohira // *Anal. Sci.* 2003. V. 19. P. 593-597.
142. Tonouchi S. Determination of plutonium by inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Tonouchi, H. Habuki, K. Katoh, K. Yamazaki, T. Hashimoto // *J. of Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. V. 252. P. 367-371.
143. Broekaert J.A.C. Analysis of aluminium oxide and silicon carbide ceramic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / J.A.C. Broekaert, R. Brandt, F. Leis, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel, G. Tölg // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1063-1070.
144. Gervais L.S. Heated sample introduction system for the analysis of slurry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / L.S. Gervais, E.D. Salin // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 41-47.
145. Haldimann M. Determining picogram quantities of uranium in urine by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Haldimann, M. Baduraux, A. Eagastgate, P. Froidevaux, S. O'Donovan, D. Von Gunten, O. Zoller // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1364-1369.
146. Borkowska-Burnecka J. Comparison of pneumatic and ultrasonic nebulizations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – matrix effects and plasma parameters / J. Borkowska-Burnecka, A. Leśniewicz, W. Zyrnicki // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61. P. 579-587.
147. Patent US 4793556. Method of and apparatus for the nebulization of liquids and liquid suspension / Sharp B.L. Filed 8.09.1987. Date of patent 27.12.1988.
148. Электронный ресурс: www.burgenerresearch.com
149. Patent US 5411208. Parallel path induction pneumatic nebulizer / Burgener J.A. Filed 28.01.1994. Date of patent 2.05.1995.
150. Yanes E.G. Parallel path nebulizer: critical parameters for use with microseparation techniques combined with inductively coupled plasma mass spectrometry / E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2005. V. 60. P. 555-561.
151. Yanes E.G. Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurement / E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2004. V. 59. P. 883-890.
152. Wang R. A concentric capillary nebulizer (CCN) for inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry / R. Wang, R.L. McLaughlin, I.D. Brindle // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1303-1312.
153. Maestre S.E. Evaluation of several pneumatic micronebulizers with different design for use in ICP-AES and ICP-MS. Future directions for further improvement / S.E. Maestre, J.L. Todolí, J.M. Mermet // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 379. P. 888-899.
154. Zheng J. Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry with a high-efficiency sample introduction system for determination of Pu isotopes in setting particles at femtogram levels / J. Zheng, M. Yamada // *Talanta*. 2006. V. 69. P. 1246-1253.
155. Montaser A. New high temperature plasmas and sample introduction systems for analytical atomic emission and mass spectrometry // Progress report DOE/ER/14320-2. Washington. 1994. 16 p.
156. Todolí J.-L. Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a conventional nebulizer operating at low uptake rates in ICP-AES / J.-L. Todolí, V. Hernandis, A. Canals, J.-M. Mermet // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1289-1295.
157. Ackley K.N. A comparison of nebulizers for microbore LC-ICP-MS with mobile phases containing methanol / K.N. Ackley, K.L. Sutton, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1069-1073.

158. Электронный ресурс: www.cetac.com
159. Becker J.S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 2005. V. 24. P. 243-254.
160. Avery T.W. Characterization and optimization of a direct injection nebulizer for introduction of organic solvents and volatile analyte species into an inductively coupled plasma / T.W. Avery, C. Chakrabarty, J.J. Thompson // *Appl. Spectrosc.* 1990. V. 44. P. 1690-1698.
161. Wiederin D.R. Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry / D.R. Wiederin, F.G. Smith, R.S. Houk // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 219-225.
162. Patent US 6166379. Direct injection high efficiency nebulizer for analytical spectrometry / Montaser A., McLean J.A., Kacsir J.M. Filed 8.04.1998. Date of patent 26.12.2000.
163. McLean J.A. A direct injection high-efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / J.A. McLean, H. Zhang, A. Montaser // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 1012-1020.
164. Westphal C.S. Axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry using direct liquid sample introduction / S.C. Westphal, J.A. McLean, B.W. Acon, L.A. Lloyd, A. Montaser // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 669-675.
165. Becker J.S. Oxide ion formation of long-lived radionuclides in double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry and their analytical applications / J.S. Becker, H.-J. Dietze // *Int. J. Mass Spectrom.* 2000. V. 202. P. 69-79.
166. Mermet J.-M. Toward total-consumption pneumatic liquid micro-sample-introduction systems in ICP spectrometry / J.-M. Mermet, J.-L. Todoli // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 378. P. 57-59.
167. Goitom D. Fundamental studies on direct injection nebulizers for sample introduction in ICP spectrometry. Thesis of Diss. ... PhD. Umea, 2006. 47 p.
168. Acon B.W. A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry / B.W. Acon, J.A. McLean, A. Montaser // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 1885-1893.
169. Goitom D. Comparison of aerosol properties and ICP-MS analytical performance of the Vulkan direct injection nebulizer and the direct injection high efficiency nebulizer / D. Goitom, E. Björn // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 250-257.
170. Goitom D. Noise characteristics and analytical precision of inductively coupled plasma mass spectrometry using a Vulkan direct injection nebulizer for sample introduction / D. Goitom, E. Björn // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 168-176.
171. Patent US 7145137 B2. Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / Montaser A., Westphal C.S., Kahen K., Rutkowski W.F., Acon B.W. Filed 22.12.2004. Date of patent 5.12.2006.
172. Westphal C.S. Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry / C.S. Westphal, K. Kahen, W.F. Rutkowski, B.W. Acon, A. Montaser // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59. P. 353-368.
173. Schaumlöffel D. Ultratrace determination of uranium and plutonium by nano-volume flow injection double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (nFI-ICP-SFMS) / D. Schaumlöffel, P. Giusti, M.V. Zoriy, C. Pickhardt, J. Szpunar, R. Łobiński, J.S. Becker // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 17-21.
174. Giusti P. Interfacing reversed-phase nanoHPLC with ICP-MS and on-line isotope dilution analysis for the accurate quantification of selenium-containing peptides in protein tryptic digests / P. Giusti, D. Schaumlöffel, J.R. Encinar, J. Szpunar // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1101-1107.
175. Bouysiere B. Determination of mercury in organic solvents and gas condensates by μ flow-injection – inductively coupled plasma mass spectrometry using a modified total consumption micronebulizer fitted with single pass spray chamber / B. Bouysiere, Y.N. Ordóñez, C.-P. Lienemann, D. Schaumlöffel, R. Łobiński // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61. P. 1063-1068.
176. Giusti P. μ Flow-injection-ICP collision cell MS determination of molybdenum, nickel and vanadium in petroleum samples using a modified total consumption micronebulizer / P. Giusti, Y.N. Ordóñez, C.-P. Lienemann, D. Schaumlöffel, B. Bouysiere, R. Łobiński // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 88-92.
177. Электронный ресурс: www.speciation.net
178. Giusti P. Development of a nebulizer for a sheathless interfacing of nanoHPLC and ICPMS / P. Giusti, R. Lobinski, J. Szpunar, D. Schaulöffel // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 965-971.
179. Almagro B. Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer / B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, A. Canals // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1340-1346.
180. Almagro B. Behavior of a flow focusing pneumatic nebulizer with high total dissolved solids solution on radially- and axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / B. Almagro, A.M. Gañán-Calvo, M. Hidalgo, A. Canals // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1072-1075.
181. Huang M. Sonic spray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. Huang, H. Kojima, A. Hirabayashi, H. Koizumi // *Anal. Sci.* 1999. V. 15. P. 265-268.
182. Huang M. Microliter sample introduction technique for microwave-induced plasma mass spectrometry / M. Huang, T. Shirasaki, A. Hirabayashi, H. Koizumi // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 427-432.
183. Huang M. A multimicrospray nebulizer for microwave-induced plasma mass spectrometry / M. Huang, A. Hirabayashi, T. Shirasaki, H. Koizumi // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 2463-2467.
184. Patent US 4941618. Nebulizer employing a fine mesh screen / Hildebrand K.J., Urh J. Filed 7.07.1986. Date of patent 17.07.1990.
185. Brotherton T. Evaluation of the grid-type nebulizer for organic solvent introduction into the inductively coupled plasma / T. Brotherton, B. Barnes, N. Vela, J. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 389-396.

186. Brotherthon T.J. Use of the Hildebrand grid nebulizer for analysis of high matrix solutions containing easily ionisable elements with inductively coupled plasma mass spectrometry / T.J. Brotherthon, W.L. Shen, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 39-44.
187. Clifford R.H. Thimble glass frit nebulizer for atomic spectrometry / R.H. Clifford, A. Montaser, S.A. Sinex, S.G. Capar // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 2777-2784.
188. Hernandis V. An experimental study of the behavior of several elements in inductively coupled plasma mass spectrometry using single-bore high-pressure pneumatic nebulizer / V. Hernandis, J.L. Todoli, A. Canals, J.V. Sala // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50. P. 985-996.
189. Todoli J.L. Behavior of a single-bore high-pressure pneumatic nebulizer operating with alcohols in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J.L. Todoli, A. Canals, V. Hernandis // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 949-956.
190. Todoli J.L. Performance of the new single-bore high-pressure pneumatic nebulizer (SBHPPN) in plasma atomic emission spectrometry / J.L. Todoli, M. Muñoz, M. Valiente, V. Hernandis, A. Canals // *Appl. Spectrosc.* 1994. V. 48. P. 573-580.
191. Brenner I.B. Application of ultrasonic nebulization for determination of rare earth elements in phosphates and related sedimentary rocks using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with comments on dissolution procedure / I.B. Brenner, E. Dorfman // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 833-838.
192. Grotti M. Multivariate investigation of matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using pneumatic or ultrasonic nebulization / M. Grotti, E. Magi, R. Frache // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 89-95.
193. Grotti M. A new nebulization device with exchangeable aerosol generation mode as a useful tool to investigate sample introduction processes in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. Grotti, C. Lagomarsino, R. Frache // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59. P. 1001-1006.
194. Tarr M.A. Microflow ultrasonic nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.A. Tarr, G. Zhu, R.F. Browner // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 1689-1695.
195. Wang L. Low-flow interface for liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry speciation using an oscillating capillary nebulizer / L. Wang, S.W. May, R.F. Browner, S.H. Pollock // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1137-1146.
196. Hoang T.T. Developments with the oscillating capillary nebulizer—effects of spray chamber design, droplet size and turbulence on analytical signals and analyte transport efficiency of selected biochemically important organoselenium compounds / T.T. Hoang, S.W. May, R.F. Browner // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 1575-1581.
197. Patent US 5725153. Oscillating capillary nebulizer / Wang L., Browner R.F. Filed 10.01.1995. Date of patent 10.03.1998.
198. Patent US 5848751. Oscillating capillary nebulizer / Wang L., Browner R.F. Filed 7.10.1997. Date of patent 15.12.1998.
199. B'Hymer C. Comparison of four nebulizer-spray chamber interfaces for the high-performance liquid chromatographic separation of arsenic compounds using inductively coupled plasma mass spectrometric detection / C. B'Hymer, K.L. Sutton, J.A. Caruso // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 855-858.
200. French J.B. Monodisperse dried microparticulate injector for analytical instrumentation / J.B. French, B. Etkin, R. Jong // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 685-691.
201. Olesik J.W. Monodisperse dried microparticulate injector: a new tool for studying fundamental processes in inductively coupled plasmas / J.W. Olesik, S.E. Hobbs // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 3371-3378.
202. Zhang X. Thermospray sample introduction to atomic spectrometry / X. Zhang, D. Chen, R. Marquardt, J.A. Koropchak // *Microchem. J.* 2000. V. 66. P. 17-53.
203. Vanhoe H. Thermospray nebulization as sample introduction for inductively coupled plasma mass spectrometry / H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 815-821.
204. Vanhoe H. Analytical characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer coupled with a thermospray nebulization system / H. Vanhoe, S. Saverwijns, M. Parent, L. Moens, R. Dams // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 575-581.
205. Vermeiren K.A. Use of a thermospray nebulizer as a sample introduction system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / K.A. Vermeiren, P.D.P. Taylor, R. Dams // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 383-387.
206. Parent M. Evaluation of a flow injection system combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer with thermospray nebulization for the determination of trace levels of platinum / M. Parent, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 320. P. 1-10.
207. Ding L. A low-powered microwave thermospray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / L. Ding, F. Liang, Y. Huan, Y. Cao, H. Zhang, Q. Jin // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 293-296.
208. Berndt H. High pressure nebulization: a new way of sample introduction for atomic spectroscopy // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1988. V. 331. P. 321-323.
209. Berndt H. Improvement of the power of detection in ICP/OES by a new way of sample introduction (hydraulic high-pressure nebulization) / H. Berndt, G. Schaldach // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1989. V. 335. P. 367-369.
210. Falter R. Determination of trace amounts of methylmercury in sediment and biological tissue by using water vapor distillation in combination with RP C18 preconcentration and HPLC-HPF/HPN-ICP-MS / R. Falter, G. Ilgen // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 358. P. 401-406.

211. Barnowski C. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry / C. Barnowski, N. Jakubowski, D. Stuewer, J.A.C. Broekaert // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1155-1161.
212. Stefánka Z. Characterisation of a hydraulic high-pressure sample introduction assisted flow-injection-inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry system and its application to the analysis of biological samples / Z. Stefánka, L. Abrankó, M. Dermovics, P. Fodor // Talanta. 2004. V. 63. P. 705-712.
213. Berndt H. High-performance flow atomic spectrometry: new nebulization techniques, on-line speciation and on-line sample pretreatment // H. Berndt, J. Yáñez // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 555-558.
214. Berndt H. High-temperature hydraulic high-pressure nebulization: a recent nebulization principle for sample introduction / H. Berndt, J. Yáñez // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1996. V. 11. P. 703-712.
215. Elgersma J.W. Electrospray as interface in coupling of micro high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J.W. Elgersma, J.C. Kraak, H. Poppe // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1065-1068.
216. Raynor M.W. Electrospray nebulization interface for micro-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry / M.W. Raynor, G.D. Dawson, M. Balcerzak, W.G. Pretorius, L. Ebdon // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1057-1064.
217. Rademeyer C.J. A new nebulizer for atomic spectrometry // Fresenius J. of Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 581-584.
218. Janghorbani M. Comparison of pneumatic nebulization and hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry for isotopic analysis of selenium / M. Janghorbani, B.T.G. Ting // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 701-708.
219. Olson L.K. Hydride generation, electrothermal vaporization and liquid chromatography as sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry / L.K. Olson, N.P. Vela, J.A. Caruso // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V. 50. P. 355-368.
220. Zoltan T. Performance of a new nebulizer system for simultaneous determination of Sb, Sn (hydride generation), V and Zn by ICP-OES / T. Zoltan, Z. Benzo, M. Murillo, E. Marcano, C. Gómez, J. Salas, M. Quintal // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382. P. 1419-1430.
221. Gregoire D.C. Sample introduction techniques for the determination of osmium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 141-146.
222. Mora J. Electrothermal vaporisation of mineral acids solutions in inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with sample nebulization / J. Mora, L. Gras, E.H. van Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54. P. 959-974.
223. Grinberg P. Comparison of laser ablation, electrothermal vaporization and solution nebulization for the determination of radionuclides in liquid samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / P. Grinberg, L. Yang, Z. Mester, S. Willie, R.E. Sturgeon // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1202-1208.
224. Goodall P.S. Isotopic uranium determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using conventional and laser ablation sample introduction / P.S. Goodall, S.G. Johnson // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1996. V. 11. P. 57-60.
225. Pattberg S. Determination of trace impurities in high purity copper using sector-field ICP-MS: continuous nebulization, flow injection analysis and laser ablation / S. Pattberg, R. Matschat // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 410-416.

STANDARD CONCENTRIC PNEUMATIC NEBULIZERS FOR ANALYTICAL SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

V.T. Surikov

The design and performance, features, modernization and different ways of applications of standard concentric pneumatic nebulizers for the inductively coupled plasma analytical spectrometry of liquids are considered. The most interesting and important aspects and results of investigations and developments relating these nebulizers are emphasised. The comparison of standard concentric nebulizers with alternative devices for liquid sample introduction into inductively coupled plasma is fulfilled.

Keywords: standard concentric pneumatic nebulizers, design, aerosol, inductively coupled plasma